

Interner Bericht
DESY F41-74/1
Februar 1974

Beiträge zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren
im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen mit Synchrotronstrahlung

Anisotrope Emission der K-Bande von Graphit

von

Jörn Müller

1973
—

Beiträge zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren
im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen mit Synchrotronstrahlung

Anisotrope Emission der K-Bande von Graphit

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Jörn Müller

aus

München

September 1973



- I. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler
- II. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.1973

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die Synchrotronstrahlung	4
1. Allgemeiner Überblick	4
2. Die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY	4
III. Apparatives	9
1. Das Konkavgitterspektrometer	9
a) Aufbau und Funktionsweise des Spektrometers	9
b) Gitter, Auflösungsvermögen und Wellenlängenbestimmung	11
2. Der Multiplier	12
a) Aufbau	12
b) Spezielle Eigenschaften	14
3. Die Justiervorrichtungen im Spektrometer	14
a) Allgemeines	14
b) Anforderungen an die Justiervorrichtungen	15
c) Die Justiervorrichtung für das Präparat	16
d) Die Justiervorrichtung für den Multiplier	19
4. Die Registrierung der Strahlung	21
a) Das Monitorsystem	21
b) Die Elektronik	21
c) Das elektronische Tor	22
IV. Untergrund und Nutzpulse als Funktion verschiedener Parameter	26
1. Die Entstehung der Streustrahlung und ihr Einfluß auf den Untergrund	26
2. Der Einfluß des Abnahmewinkels	29
3. Der Einfluß des Einfallswinkels der Strahlung auf die Photo- kathode des Multipliers	33
4. Der Einfluß der Öffnungszeit des elektronischen Tores	36

V.	Ergebnisse	40
1.	Generelle Schwierigkeiten beim Arbeiten mit der Synchrotronstrahlung	40
2.	Die K-Emissionsbande des Kohlenstoffs	41
a)	Diamant	43
b)	Einkristalliner Graphit	46
c)	Polykristalliner Graphit	50
d)	Aufgedampfter Kohlenstoff	53
e)	Ruß	54
f)	Kalkspat (CaCO_3)	56
3.	Die K-Emissionsbande des Sauerstoffs	60
a)	Kalkspat (CaCO_3)	61
b)	Lithiumnitrat (LiNO_3)	63
4.	Diskussion	65
VI.	Die Orientierungsabhängigkeit der K-Bande von einkristallinem Graphit	68
1.	Vorbemerkungen	68
2.	Experimentelle Ergebnisse	68
a)	Die Bande bei zwei verschiedenen Winkeln	69
b)	Die Bandenform als Funktion des Abnahmewinkels	70
c)	Vergleich der Ergebnisse mit Messungen anderer Autoren	73
3.	Theoretische Betrachtung der Orientierungsabhängigkeit	74
4.	Trennung der π - und σ -Bande	77
a)	Vergleich der experimentellen Ergebnisse	81
b)	Vergleich zwischen Experiment und Theorie	83
VII.	Vergleich dreier Bandberechnungen mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse	86
VIII.	Zusammenfassung	96
	Literaturverzeichnis	

ÜBERSICHT

Erste Versuche zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Gebiet der ultra-
weichen Röntgenstrahlen mit Synchrotronstrahlung hatten zwar Erfolg, jedoch war
die Zählstatistik bisher so mangelhaft, daß es nicht möglich war, die den Über-
gängen der Valenzelektronen entsprechenden Emissionsbanden mit allen Struktur-
einzelheiten zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher zunächst versucht, durch apparative Ver-
besserungen eine Zählstatistik zu erreichen, die es erlaubt, den Intensitätsver-
lauf der Emissionsbanden mit allen Details der Feinstruktur zu messen, so daß
Vergleiche mit Ergebnissen von Bandberechnungen möglich sind.

Da sich im Laufe der früheren Untersuchungen gezeigt hatte, daß die Güte der
Spektren wesentlich von der Stellung des Präparats und des Multipliers abhängt,
wurden zwei Vorrichtungen gebaut, die während des Betriebs der Apparatur eine
genaue Justierung von Präparat und Multiplier erlauben. Zusätzlich wurde ein
elektronisches Tor verwendet, mit dem die Messung beim Erreichen einer vorgewähl-
ten Energie der Elektronen im Synchrotron abgebrochen werden kann, da der Streu-
untergrund vor allem durch den hochenergetischen Teil des Kontinuums der Synchro-
tronstrahlung verursacht wird, dessen Intensität mit zunehmender Energie der
Elektronen stark ansteigt. Aufgrund dieser apparativen Ergänzungen können nunmehr
Emissionsbanden, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, mit guter Auf-
lösung erhalten werden.

Eine eingehende Untersuchung der K-Emissionsbande von Kohlenstoff führte zu der
Beobachtung, daß die von Graphit-Einkristallen emittierte Strahlung eine ausge-
sprochene Anisotropie aufweist. Diese Emissionsanisotropie erlaubt es, die Bande
in zwei Teilbanden zu zerlegen und an Hand der experimentellen Ergebnisse ver-
schiedene Bandberechnungen für Graphit zu werten.

I. EINLEITUNG

Im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlung von ca. 20 bis 500 Å wurden bis vor kurzem die Emissionsbanden aus Intensitätsgründen ausschließlich durch Elektronenstoß angeregt. Mit dieser Anregungsmethode sind jedoch viele Substanzen der Untersuchung nicht zugänglich, da sie sich durch das Elektronenbombardement chemisch verändern oder völlig zersetzen.

Die Fluoreszenzanregung der Emissionsspektren erlaubt die Untersuchung praktisch aller Substanzen und wird bekanntlich im Wellenlängengebiet $\lambda < 10 \text{ Å}$ seit langem angewandt. Im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlung ($\lambda > 20 \text{ Å}$) bereitet die Fluoreszenzanregung jedoch erhebliche Schwierigkeiten, bedingt durch die sehr kleinen Fluoreszenzausbeuten und die geringe Strahlungsleistung konventioneller Strahlungsquellen. Immerhin gelang es Henke und Smith¹, mit einer konventionellen Röntgenröhre in Fluoreszenz angeregte Spektren im Bereich von ca. 55 bis 150 Å zu erhalten, freilich unter Verwendung eines Spektrometers von geringem Auflösungsvermögen.

Auf die Möglichkeit der Anwendung der Synchrotronstrahlung zur Fluoreszenzanregung im Bereich ultraweicher Röntgenstrahlen wurde schon 1959 von Parratt² hingewiesen. Die Synchrotronstrahlung besitzt in diesem Wellenlängenbereich eine größere Intensität als alle anderen Lichtquellen mit kontinuierlicher Strahlung. Erste Versuche zur Fluoreszenzanregung mit der Synchrotronstrahlung wurden von Bonnelle et al.³ bei Wellenlängen um 10 Å am Beschleuniger in Frascati durchgeführt, doch bereitet in diesem Wellenlängenbereich die Fluoreszenzanregung mit konventionellen Mitteln keine Schwierigkeiten.

Die Fluoreszenzanregung von Spektren im Bereich von $\lambda = 40$ bis 125 Å mit der Synchrotronstrahlung gelang zum ersten Mal Feser, Müller, Wiech und Faessler^{4,5}

am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg. Unter Verwendung eines hochauflösenden Konkavgitterspektrometers wurden die K-Banden der Elemente Beryllium, Bor und Kohlenstoff und später auch von Lithium beobachtet. Infolge des hohen Streuuntergrundes und der geringen Zählraten konnten nur die Lage und in etwa die Form der Banden, nicht aber ihre Feinstruktur erfaßt werden. Jedoch erlaubten diese Messungen die Bestimmung der K-Fluoreszenzausbeuten von Lithium, Beryllium, Bor und Kohlenstoff^{5,6}.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zunächst, den Streuuntergrund wesentlich zu reduzieren und eine Steigerung der Intensität der Spektren zu erreichen.

Da für den Streuuntergrund im wesentlichen die bei Elektronenenergien über 4 GeV auftretende kurzwellige Synchrotronstrahlungskomponente verantwortlich gemacht werden muß und der Beschleuniger häufig bei Energien um 7 GeV betrieben wird, wurde ein elektronisches Tor gebaut, mit dem der Meßvorgang beim Erreichen einer vorgewählten Elektronenenergie abgebrochen werden kann.

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß die Intensität der Spektren und der Streuuntergrund und damit das Signal-Rauschverhältnis stark von der Stellung des Präparats und des Multipliers abhängen. Da diese in der ursprünglichen Anordnung nur schwierig und mit großem Zeitaufwand justiert werden konnten, wurden zwei fernbedienbare Justiervorrichtungen für Präparat und Multiplier gebaut.

Tatsächlich zeigte sich in einer Reihe von Messungen, daß durch bestimmte Einstellungen von Präparat und Multiplier, wobei die Multiplierstellung von der Wellenlänge der zu registrierenden Strahlung abhängt, der Streuuntergrund wesentlich gesenkt und die Intensität erhöht werden konnten. Die damit erreichte verbesserte Zählstatistik erlaubte es, die Spektren mit einer Auflösung zu registrieren, wie sie für einen Vergleich der Spektren mit theoretischen Ergebnissen

erforderlich ist. Dies wurde durch die Aufnahme einer Reihe von Banden, deren Struktur zum Teil bereits gut bekannt ist, bestätigt.

Im einzelnen wurden die K-Emissionsbanden von Kohlenstoff (λ ca. 43,5 bis 47 Å) in den Modifikationen Diamant, einkristalliner und polykristalliner Graphit, sowie von aufgedampftem und als Ruß vorliegendem Kohlenstoff aufgenommen. Ferner wurden die Untersuchungen auch auf Kohlenstoff in der Verbindung CaCO_3 ausgedehnt. Aufnahmen der K-Emissionsbanden von Sauerstoff (λ ca. 23 bis 24,5 Å) in LiNO_3 und CaCO_3 zeigen, daß Emissionsbanden auch in einem anderen Wellenlängenbereich mit hinreichend guter Statistik aufgenommen werden können.

Eingehend studiert wurde die K-Emissionsbande des Kohlenstoffs in Graphit, der als eine Art Standardsubstanz von zahlreichen Autoren⁷⁻²² untersucht worden ist, ohne daß eine befriedigende Übereinstimmung in der Form der Banden erzielt worden wäre. Es gelang, unter Verwendung eines Graphit-Einkristalls, die Ursachen für diese Unstimmigkeiten zu finden und zu zeigen, daß die Bandenform von der Kristallorientierung relativ zum Gitter abhängt. Schließlich konnte mit Hilfe eines graphischen Verfahrens die Bande in zwei Teilbanden getrennt werden. Damit war es möglich, drei neuere Bandberechnungen für Graphit miteinander zu vergleichen, indem die Strukturen der Teilbanden bestimmten Elektronenübergängen zugeordnet wurden.

II. DIE SYNCHROTRONSTRAHLUNG

1. Allgemeiner Überblick

Im folgenden wird zunächst auf die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung und die Bedingungen am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY eingegangen, soweit sie für das vorliegende Problem, die Fluoreszenzanregung von Spektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen, relevant sind.

Schwinger²³ hat im Jahre 1949 eine ausführliche Theorie der Synchrotronstrahlung auf der Grundlage der klassischen Elektrodynamik geliefert. Danach entsteht die Synchrotronstrahlung bei der radialen Beschleunigung der Elektronen in den Bahnführungsmagneten des Synchrotrons. Die Strahlung wird in einem eng gebündelten Strahlungskeil tangential zur Flugrichtung der Elektronen emittiert und ist in der Bahnebene der Teilchen vollständig polarisiert mit dem Polarisationsvektor parallel zur Synchrotronebene. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und reicht vom sichtbaren Licht bis in das Röntgengebiet. Im Wellenlängenbereich zwischen 10 und 1500 Å besitzt die Synchrotronstrahlung, wie bereits erwähnt, von allen bekannten kontinuierlichen Lichtquellen die größte Intensität.

2. Die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY

Über das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY und über die Synchrotronstrahlung dieses Beschleunigers ist von Haensel und Kunz²⁴ sowie von Godwin²⁵ ausführlich berichtet worden. Das Synchrotron ist eine gepulste Lichtquelle mit einer Pulsdauer von 10 msec und einer Wiederholungsfrequenz von 50 Hz. Die Maschine kann mit Strahlströmen von unter 1 mA bis zu 40 mA betrieben werden. Einem mittleren Maschinenstrom von 15 mA entsprechen 10^{11} Elektronen/Puls bzw. 5×10^{12} Elektronen/sec. Die Teilchen können auf Energien von 400 MeV bis 7,5 GeV beschleunigt werden.

Mit der Energie der Elektronen ändert sich auch die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung, wobei, wie Abb. 1 zeigt, das Intensitätsmaximum mit wachsender Elektronenenergie zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Im Bereich kurzer Wellenlängen wird nahezu die gesamte Strahlungsleistung in der Synchrotronebene abgestrahlt. Abb. 2 zeigt die Winkelverteilung der Strahlungsleistung für eine Elektronenenergie von 6 GeV und die allmähliche Aufweitung der engen Bündelung mit zunehmender Wellenlänge.

Die Synchrotronstrahlung wird in der Mitte eines Ablenkmagneten tangential zur Flugrichtung der Elektronen abgenommen. Durch ein 35 m langes Strahlrohr, das zur Vermeidung von Streulicht durch streifende Reflexion mit Ringblenden versehen ist, wird die Strahlung zu den einzelnen Apparaturen im Beobachtungsbunker geführt. Da der Druck in der Beschleunigungskammer 10^{-7} Torr beträgt, können die Spektrometer ohne Fenster und Druckstufen an das gleichfalls evakuierte Strahlrohr angeschlossen werden.

Die für das Experiment interessanteste Größe ist die am Ort des Spektrometers pro Wellenlängeneinheit zur Verfügung stehende Strahlungsleistung. In Abb. 3 ist für verschiedene Elektronenenergien und einen Maschinenstrom von 15 mA die Strahlungsleistung auf eine $20 \times 10 \text{ mm}^2$ große Fläche, die im Abstand von 37,9 m vom Ausgangspunkt der Strahlung senkrecht zur Strahlrichtung steht, gegen die Wellenlänge aufgetragen.

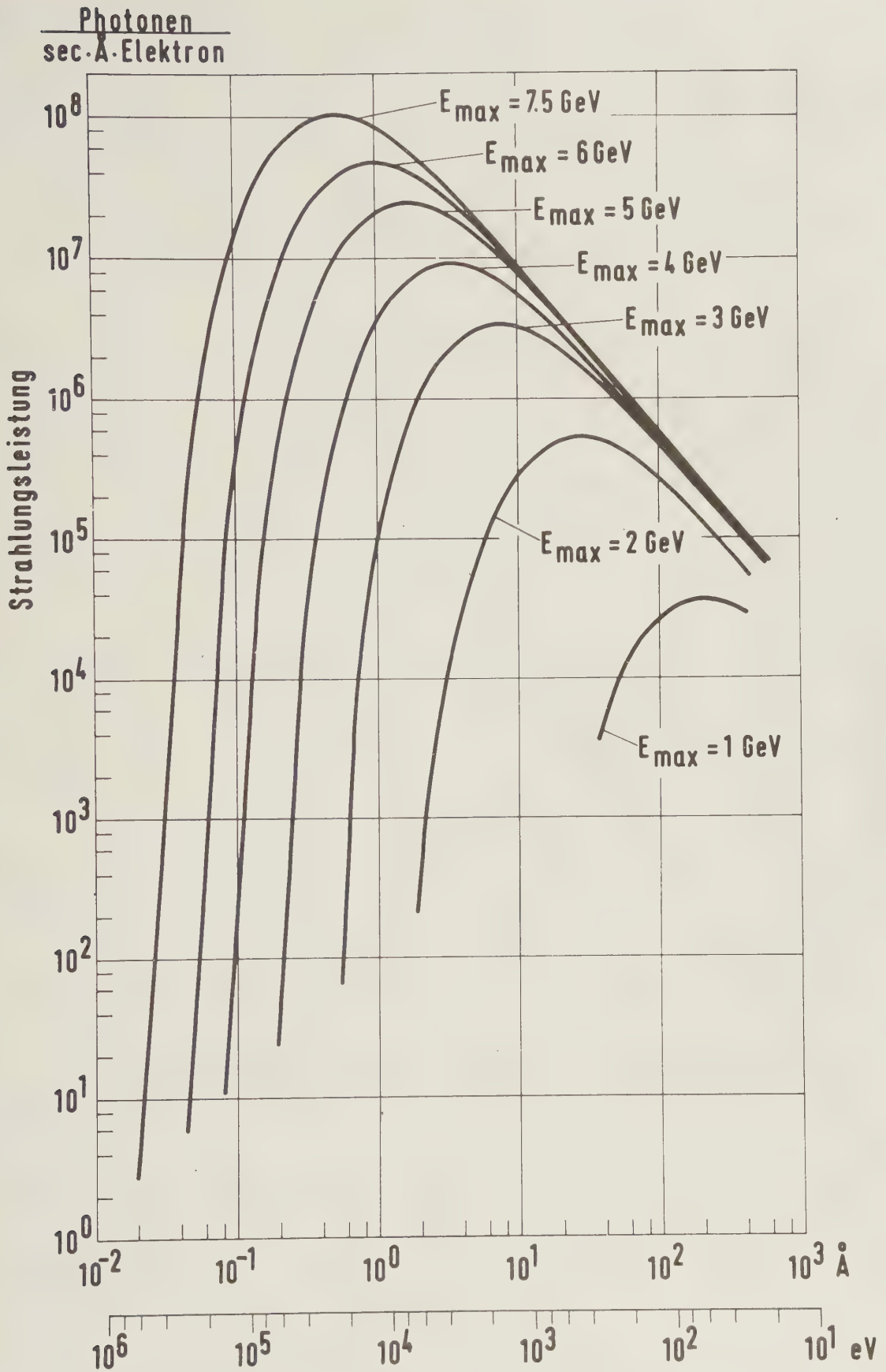


Abb. 1: Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons gemittelt über die Beschleunigungsdauer (nach Ref. 24)

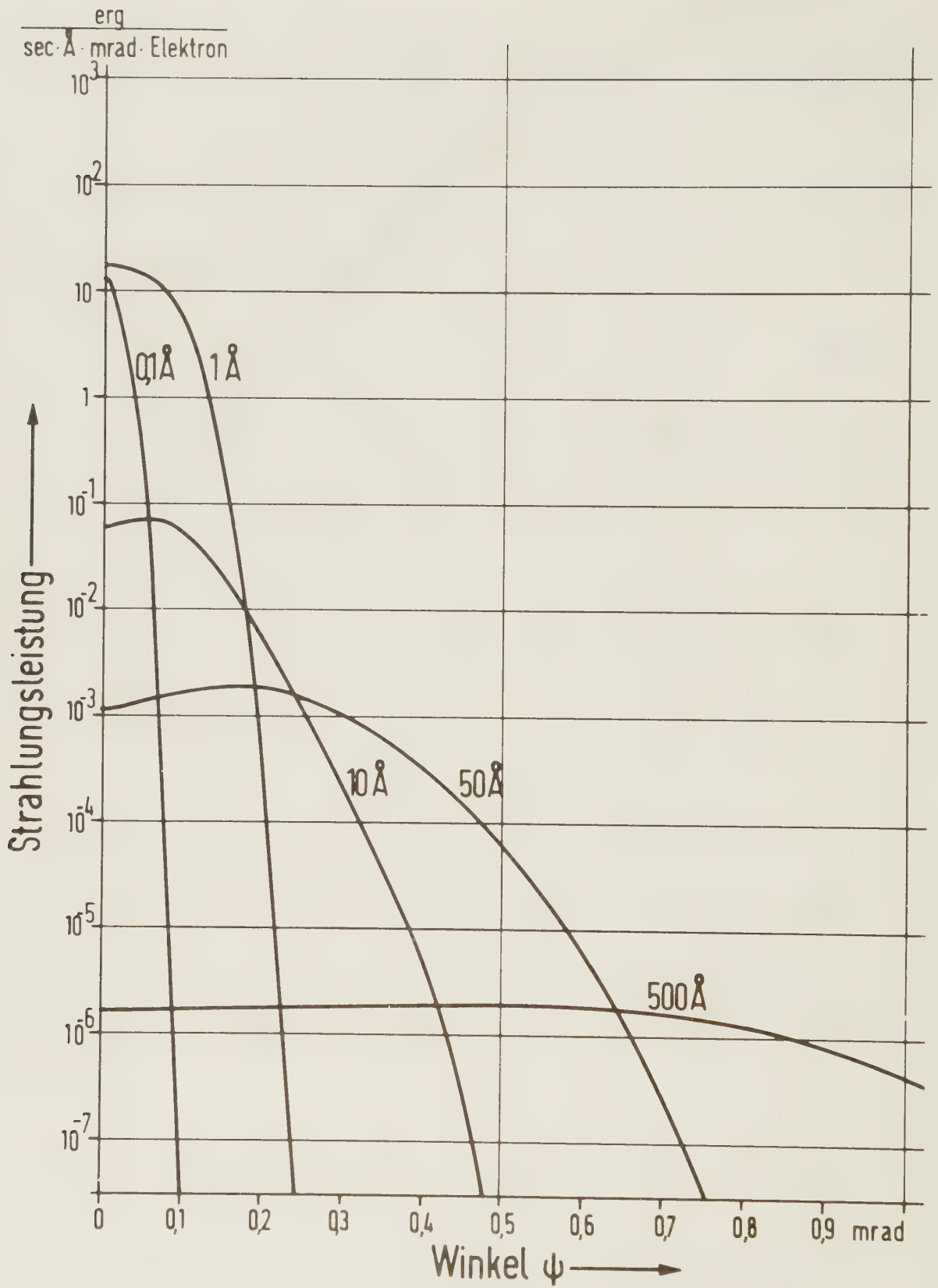


Abb. 2: Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung monoenergetischer Elektronen ($E = 6 \text{ GeV}$) für verschiedene Wellenlängen (nach Ref. 24)

Phot.
sec·Å (15 mA, Empfängerfläche 20 mm breit, 10 mm hoch; Dist. = 37,9 m)

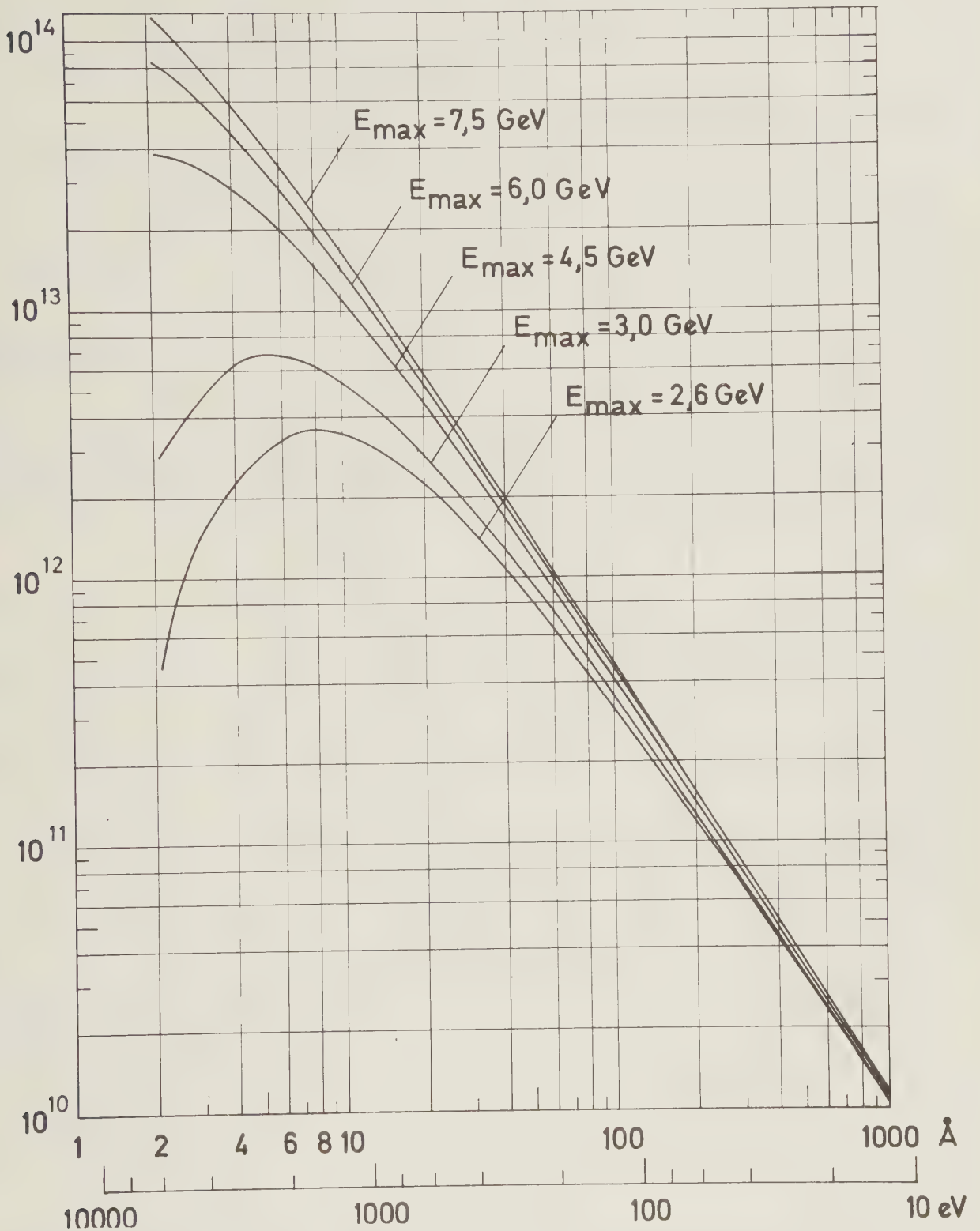


Abb. 3: Strahlungsleistung des Beschleunigers auf eine 37,9 m vom Ausgangspunkt der Strahlung entfernte Empfängerfläche der Breite 20 mm und der Höhe 10 mm als Funktion der Elektronenenergie und der Wellenlänge

III. APPARATIVES

1. Das Konkavgitterspektrometer

Um die im Verlauf der Arbeit ausgeführten apparativen Änderungen und Ergänzungen sowie die dadurch erhaltenen Ergebnisse deutlicher zu machen, wird das benutzte und von Feser⁵ entwickelte Spektrometer kurz beschrieben.

Es handelt sich um ein Konkavgitterspektrometer mit streifendem Einfall und einem Gitterradius von 2 m, das sowohl für Absorptions- als auch für Emissionsmessungen benutzt werden kann. Der Verwendungsbereich liegt mit den vorhandenen Gittern zwischen 15 und 500 Å. In Abb. 4 ist das Spektrometer schematisch dargestellt.

a) Aufbau und Funktionsweise des Spektrometers

Bei der Aufnahme von Emissionsspektren tritt die Synchrotronstrahlung an der Längsseite des Spektrometers in das Spektrometergehäuse ein und trifft auf die anzuregende Probe. Die von der Probe emittierte Strahlung fällt unter einem Winkel von 90° zur Synchrotronstrahlung durch den Eintrittsspalt streifend auf das Beugungsgitter und wird dort spektral zerlegt.

Die Registrierung der Strahlung erfolgt mit einem Photomultiplier, der im Abschnitt III.2. näher beschrieben wird. Austrittsspalt, Justiervorrichtung und Multiplier sind auf einem Detektorwagen montiert, der über Schrittmotor und Spindel auf einer Führungsschiene, die den Rowlandkreis bildet, entlanggeführt, wird.

Zur Intensitätssteigerung bei kleinen Proben kann mit zwei symmetrisch zum Synchrotronstrahl stehenden Spiegeln (Radius 10 m, Al bedampfte Spiegelfläche von 15 x 200 mm²), deren Reflexionswinkel zwischen 0 und 5° einstellbar ist, das Synchrotronlicht auf die Probe fokussiert werden. In Höhe des Eintrittsspalt

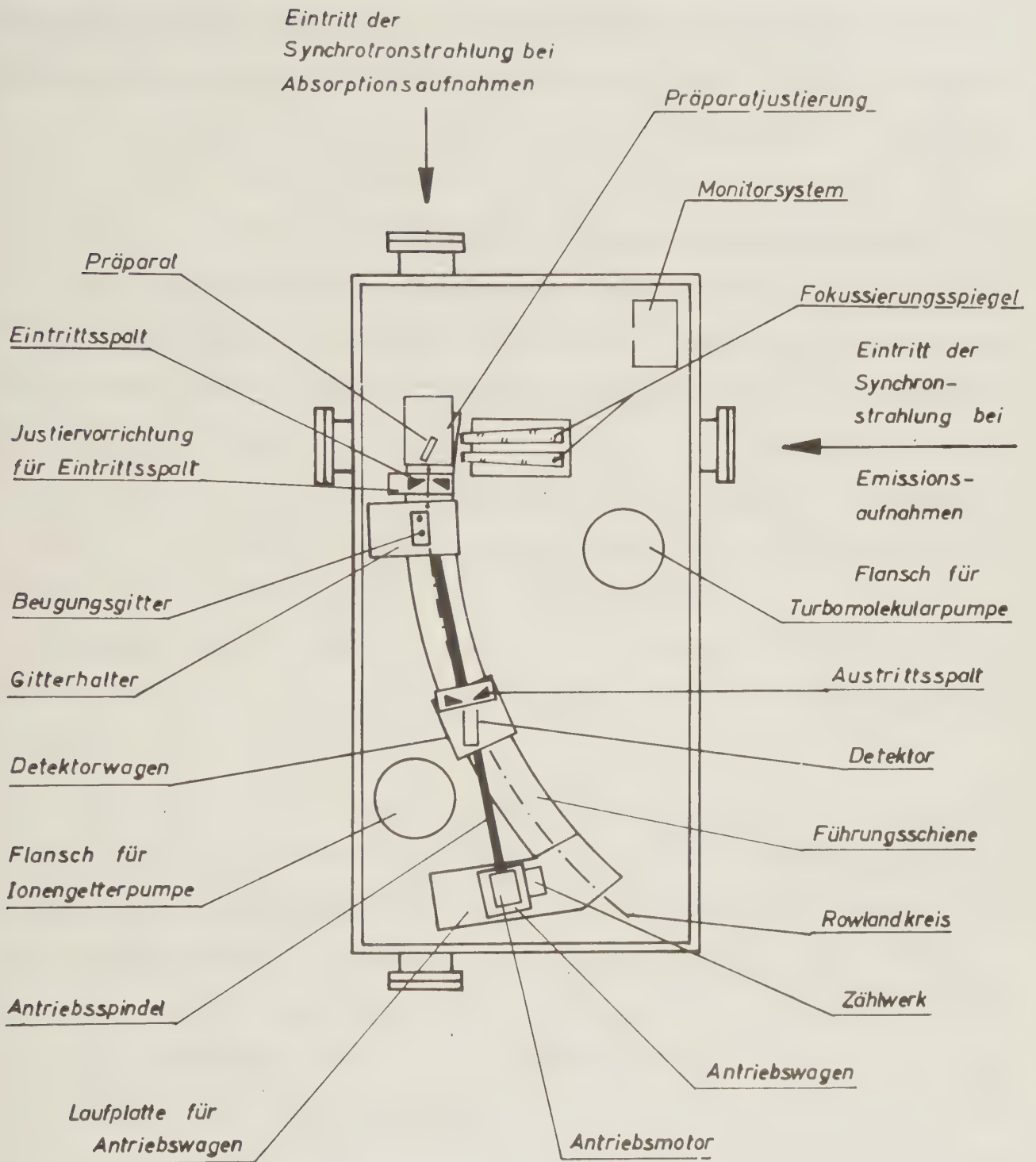


Abb. 4: Schematische Gesamtansicht des Spektrometers (nach Ref. 5)

ist das Spektrometer durch 2 mm dicke Bleiplatten zur Abschirmung von Streustrahlung aus dem Probenraum lichtdicht unterteilt. Meßsignal- und Referenzmultiplier sind zusätzlich durch Aluminiumbleche bzw. einen Metallkasten gegen Streustrahlung geschützt.

b) Gitter, Auflösungsvermögen und Wellenlängenbestimmung

Das Gitter. Für alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurde ein sphärisches Replica-Gitter der Firma Bausch und Lomb mit einem Radius von 1999,5 mm benutzt. Das Gitter hat eine Strichzahl von 2400 Linien/mm, einen Blazewinkel von 1° und ist mit Platin bedampft. Der Abstand Eintrittsspalt-Gittermitte beträgt 113,5 mm, wodurch sich ein Einfallswinkel der Strahlung auf das Gitter von $86^{\circ}45'$ ergibt. Mit diesem Gitter kann ein Wellenlängenbereich von 15 bis $125 \text{ \AA}$ erfaßt werden.

Das Auflösungsvermögen. Sind λ und $\lambda + d\lambda$ zwei Wellenlängen, die vom Spektrometer gerade noch aufgelöst werden, so gilt näherungsweise²⁶

$$d\lambda = \frac{\sigma}{nR} \left(s + \frac{a}{5} \right) \quad (1)$$

Dabei sind σ die Gitterkonstante, n die Ordnung der Reflexion und R der Gitterradius; s und a geben die Breite des Eintritts- bzw. Austrittsspalt an, wobei s sich immer auf den Spalt mit der größeren Breite bezieht. Haben beide Spalte eine Breite von 60 μm , ein bei fast allen Messungen benutzter Wert, so errechnet sich aus Gleichung (1) die Auflösung über den ganzen Wellenlängenbereich des Spektrometers zu $d\lambda = 0,15 \text{ \AA}$. Die Energieauflösung dE ist von der Wellenlänge der registrierten Strahlung abhängig und berechnet sich nach der Gleichung

$$dE = \frac{12398,1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2)$$

wobei $d\lambda$ aus Gleichung (1) bestimmt ist und λ die Wellenlänge der registrierten Strahlung bedeutet.

Bestimmung der Wellenlänge. Aufgrund der Lagerung der Antriebsspindel des Detektorwagens unter dem Gittermittelpunkt ist eine Absolutmessung der Wellenlänge möglich. Über ein an den Schrittmotor angeflanshtes Getriebe wird ein Zählwerk nach je 4 Schritten, entsprechend einem Vorschub des Detektorwagens um 10 μm , um eine Einheit weitergeschaltet. Der Abstand Gittermitte-Austrittsspalt wird auf einem mit dem Zählwerk gekoppelten Datenmelder mit der Genauigkeit von 1/100 mm angezeigt. Aus der Gitterkonstanten σ , dem Abstand ℓ_0 zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte, dem variablen Abstand ℓ zwischen Gittermitte und Austrittsspalt und dem Radius r des Rowlandkreises kann die Wellenlänge λ unmittelbar aus der Gittergleichung

$$n\lambda = \sigma \left(\cos\left(\arcsin \frac{\ell_0}{2r}\right) - \cos\left(\arcsin \frac{\ell}{2r}\right) \right) \quad (3)$$

berechnet werden (n gibt die Ordnung der Reflexion an).

2. Der Multiplier

a) Aufbau

Zur Registrierung der von der Probe emittierten Photonen wird ein von Feser^{5,27} im Selbstbau hergestellter Multiplier verwendet. Es handelt sich dabei um einen offenen Elektronenvervielfacher mit zwei kontinuierlichen Dynoden, bei dem die Elektronenlawine durch ein elektrisches Feld erzeugt wird. Das Dynodenmaterial besteht aus einer Kohleschicht, die auf eine Glasplatte aufgedampft ist. Je ein Ende der beiden gegenüberstehenden Glasplatten ist auf der Innenseite mit einem ca. 1,5 mm breiten Goldstreifen bedampft, der als Photokathode dient. Den Kollektor für die Elektronen bildet ein mit der Kohleschicht kontaktiertes Tantalblech. Abb. 5 zeigt eine Ansicht des Multipliers und ein Funktionsschema. Die Arbeitsspannung des bei den Messungen verwendeten Exemplars beträgt 2,9 kV und wird mit negativer Polung zur Abweisung im Spektrometer vagabundierender Elektronen an die Photokathode angelegt.

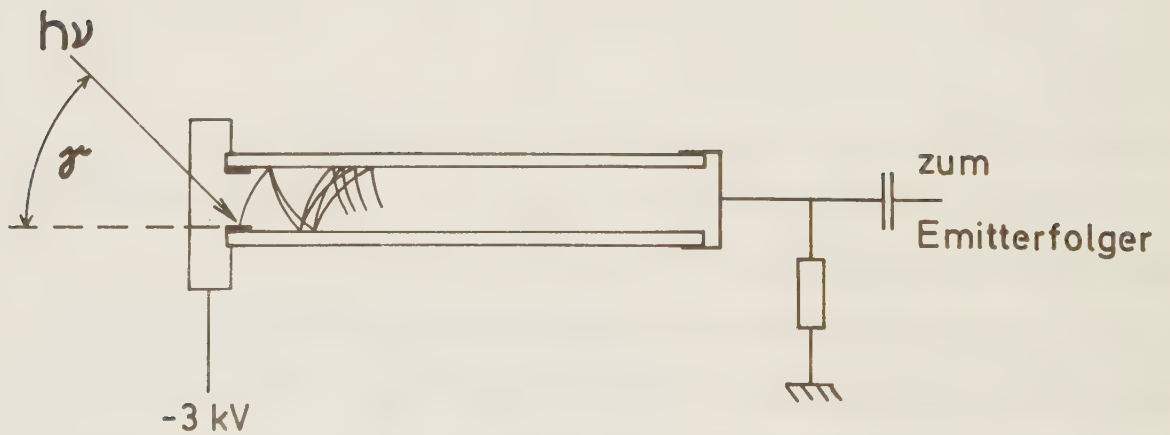
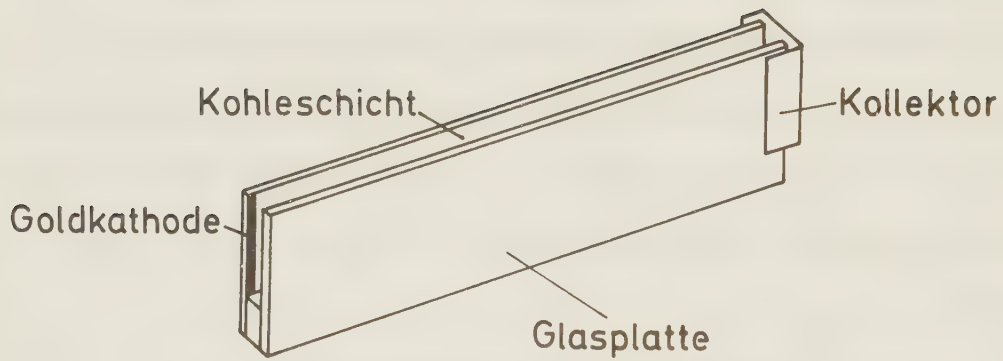


Abb. 5: Aufbau und Wirkungsweise (schematisch) des Multipliers
(nach Ref. 5)

b) Spezielle Eigenschaften

Ein wesentlicher Vorteil des Multipliers besteht darin, daß die Photokathode an den Austrittsspalt des Spektrometers angepaßt werden kann. Das bedeutet, daß alle vom Gitter durch den Austrittsspalt kommenden Photonen auch auf die Kathode treffen und registriert werden können. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige Dunkelzählrate von im Mittel 1 Impuls pro Minute, was sich bei den Aufnahmen von Spektren geringer Intensität sehr positiv auf das Signal-Rauschverhältnis auswirkt.

Mit der für die vorliegenden Untersuchungen gebauten Justiervorrichtung kann der Winkel γ , unter dem die Photonen auf die Photokathode treffen, je nach Wellenlänge der zu registrierenden Strahlung, so eingestellt werden, daß die Photoausbeute des Multipliers für Strahlung dieser Wellenlänge am größten wird und zu größeren und kleineren Wellenlängen hin abfällt.

Die Photoausbeute des Multipliers beträgt nach Messungen von Feser bei einer Wellenlänge von $44,8 \text{ \AA}$ (C K-Strahlung) und einem Winkel γ von 6° zwischen der einfallenden Strahlung und der Photokathode rund 10 %. Bei einer Wellenlänge von $200 \text{ \AA}$ steigt die Photoausbeute auf ca. 60 % an. Ein Dauerbetrieb von über 40 Stunden und Zählraten von 10^6 Imp/min führen zu keinen Alterungserscheinungen.

3. Die Justiervorrichtungen im Spektrometer

a) Allgemeines

Bei früheren Aufnahmen der K-Emissionsbanden der Elemente Kohlenstoff, Bor und Beryllium⁴ zeigte sich immer wieder, daß eine exakte Justierung des Präparats und des Multipliers trotz großer Sorgfalt mit der ursprünglichen Anordnung nicht möglich war. Da das Präparat genau in der Mitte des Synchrotronstrahls und in dem sehr kleinen vom Spektrometer erfaßten Raumwinkel stehen muß, ist die richtige Präparatstellung nur sehr schwierig zu erreichen.

Auch bei der Justierung der Strahlung auf den wirksamsten Teil der Kathodenfläche des 2 mm hinter dem Austrittsspalt stehenden Multipliers ergaben sich ähnliche Schwierigkeiten. Bei einer Breite des Austrittsspaltess von 60 μm und einem Abstand Gittermitte - Austrittsspalt von 320 mm beträgt die Breite des Strahlenbündels am Ort des Multipliers 60,1 μm . Schließt die 1,5 mm breite Kathodenfläche mit der durch den Austrittsspalt tretenden Strahlung einen Winkel γ von 6° ein, so beträgt die Projektion auf eine 2 mm vom Austrittsspalt entfernte und zu ihm parallele Fläche 0,15 mm. Der Verschiebungsspielraum des Multipliers innerhalb dessen die Kathode voll von der vom Austrittsspalt kommenden Strahlung getroffen wird, beträgt daher maximal 9/100 mm.

Da eine Umjustierung stets ein Belüften des Spektrometers mit einem mehrstündigen Wiederabpumpen erforderlich machte, wurden zwei Justiervorrichtungen gebaut, mit denen Präparat und Multiplier von außen und während der Messung auf optimale Intensität einjustiert werden können.

b) Anforderungen an die Justiervorrichtungen

Das Präparat und besonders der auf dem Detektorwagen sitzende Multiplier sind während des schrittweisen Durchfahrens der Spektren laufend kleinen Erschütterungen durch den Vorschub des Multiplierwagens ausgesetzt. Daher muß für Präparat und Multiplier ein stabiler und spielfreier Aufbau angestrebt werden.

Die Translationsgeschwindigkeiten pro Zeiteinheit müssen so gewählt werden, daß einerseits Feinjustierungen mit genügender Genauigkeit ausführbar und andererseits auch größere Translationsbewegungen (z.B. zur Freigabe des Strahls) nach kurzer Zeit beendet sind. Zusätzlich soll die Möglichkeit bestehen, den Abnahmewinkel der Strahlung vom Präparat in den Grenzen zwischen 0 und 90° zu variieren und die jeweilige Winkelstellung an einem Instrument zu kontrollieren. Am Multiplier soll

der Einfallswinkel der Strahlung zwischen 90° und 65° variiert werden können, entsprechend einer Änderung des Winkels γ zwischen 0 und 25° .

Zur Vermeidung von zusätzlichem Streulicht darf die Justiervorrichtung für das Präparat an keiner Stelle von der Synchrotronstrahlung getroffen werden. Da außerdem der zur Verfügung stehende Platz sehr knapp ist und die beweglichen Teile des Spektrometers nicht zusätzlich mit großen Massen belastet werden können, mußte eine flache und leichte Konstruktion angestrebt werden. Um die Justierung bei eingeschaltetem Synchrotronstrahl vornehmen zu können, müssen beide Justiervorrichtungen im Vakuum fernbedienbar sein.

c) Die Justiervorrichtung für das Präparat

Die Präparatjustiervorrichtung wurde so ausgelegt, daß drei voneinander unabhängige Bewegungen möglich sind. Mit einer Verschiebung des Präparats quer zum Synchrotronstrahl um maximal 90 mm kann die Probe auf Synchrotronstrahlmitte justiert und zusätzlich, zur Freigabe des Strahlenganges für anschließende Apparaturen, vollständig aus dem Strahl entfernt werden.

Mit einer dazu senkrechten Bewegung in und gegen die Strahlrichtung um maximal 25 mm kann die Probe so verschoben werden, daß sie in dem vom Gitter erfaßten und durch die Breite des Eintrittsspalt es bestimmten Raumwinkel steht.

Mit einer Drehbewegung um wahlweise maximal 90° bzw. 360° um eine Achse senkrecht zur Fokussierungsebene kann sowohl der Abnahmewinkel der emittierten Strahlung von der Probe zwischen 0 und 90° variiert als auch die zu untersuchende Probe gewechselt werden.

Die Gesamthöhe der Justiervorrichtung bis zur Getriebeoberkante beträgt 49,5 mm. In Abb. 6 ist die Präparatjustierung schematisch dargestellt, Abb. 7 zeigt eine Gesamtansicht.

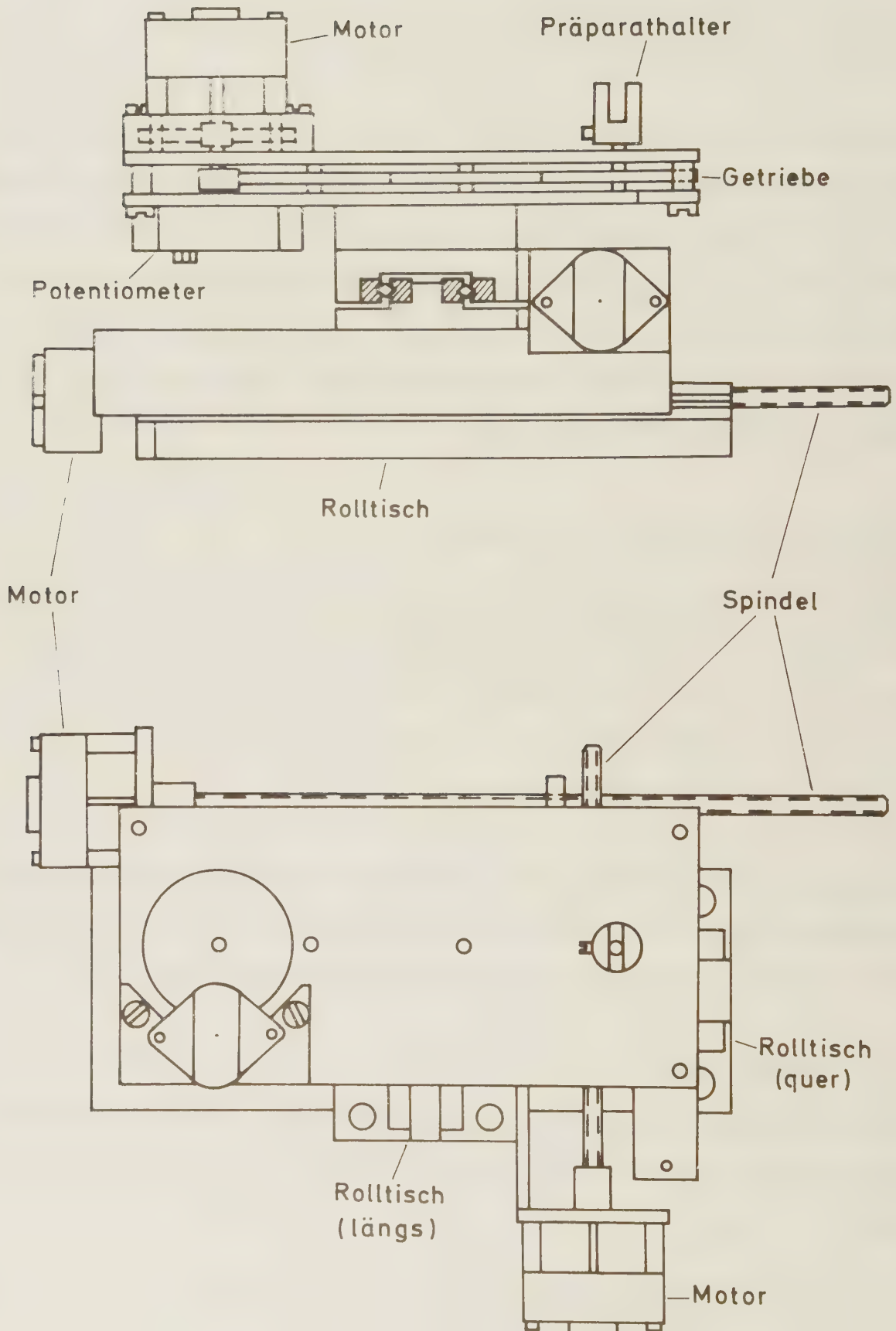


Abb. 6: Schema der Präparatjustiervorrichtung in Seitenansicht und Aufsicht

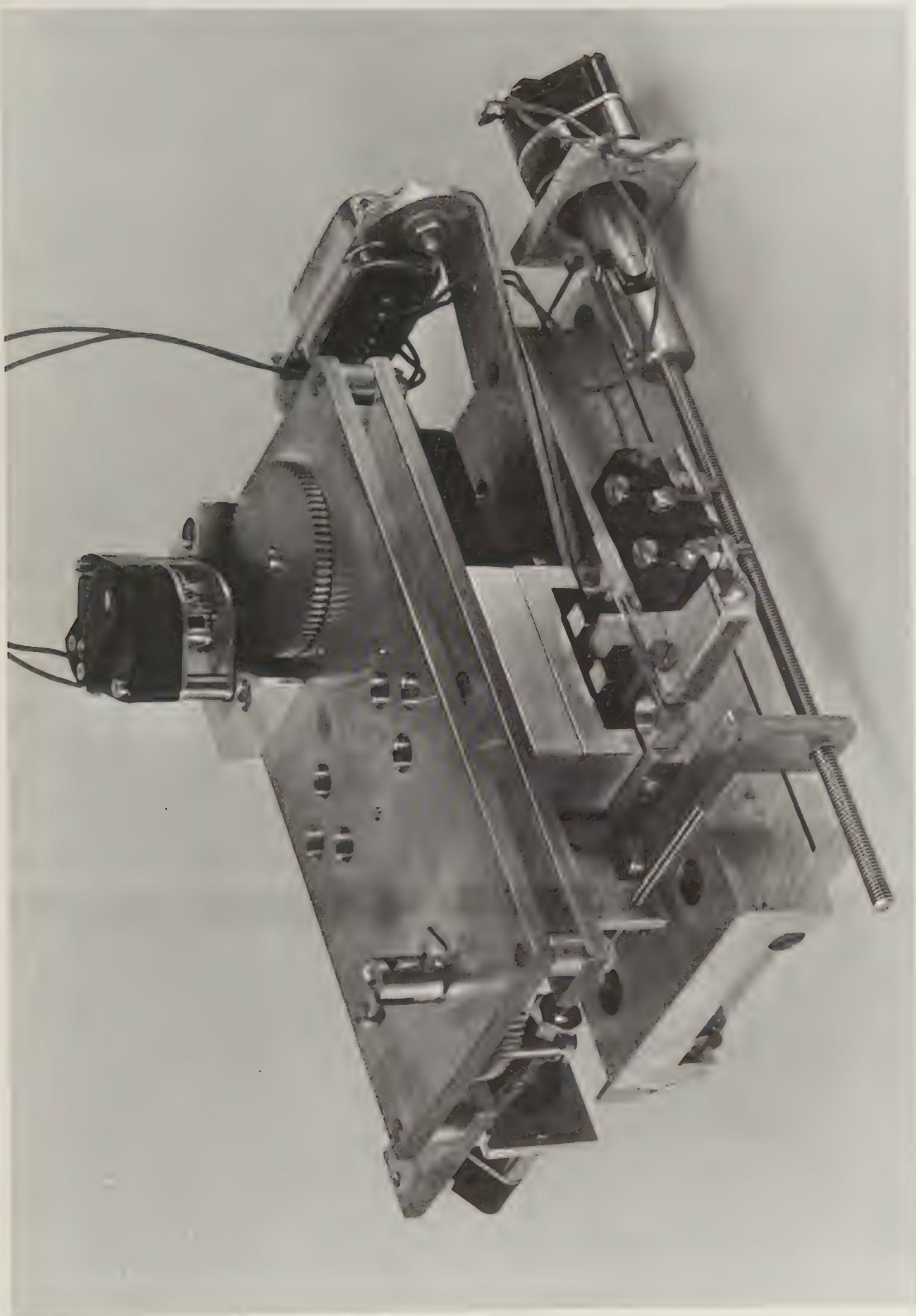


Abb. 7: Gesamtansicht der Vorrichtung zur Präparatjustierung

Die beiden Translationsbewegungen werden mit spielfreien Leichtmetall-Normrolltischen⁺⁾ ausgeführt. Der Vorschub geschieht mit Hilfe von im Vakuum bis zu 10^{-6} Torr verwendbarer Gleichstrom-Kleinstmotoren⁺⁺⁾ über Spindel und Gegenmutter. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 27,5 mm bzw. 4 mm pro Minute. Die Drehung des Präparats erfolgt über ein speziell abgestuftes Flachgetriebe mit einer Winkelgeschwindigkeit von $2,5^{\circ}/\text{sec}$. Der Abnahmewinkel der Emissionsstrahlung von der Probe ist mittels eines angeflanschten Präzisions-Drehpotentiometers an einem externen Meßinstrument ablesbar.

d) Die Justiervorrichtung für den Multiplier

Eine Gesamtansicht der hinter dem Austrittsspalt angeschraubten Justiervorrichtung mit dem Multiplier zeigt Abb. 8. Aus Gewichtsersparnis und zur Isolation sind Grundplatte und Multiplierhalter aus Plexiglas gefertigt. Die Verschiebung des Multipliers hinter dem Austrittsspalt erfolgt in der Ebene des Fokussierungskreises senkrecht zur Richtung der durch den Spalt tretenden Strahlung. Der Leichtmetall-Rolltisch⁺⁾ mit der aufgeschraubten Grundplatte wird über Spindel und Gegenmutter durch einen Gleichstrom-Kleinstmotor mit angeflanschem Reduziergetriebe⁺⁺⁾ bewegt. Die maximale Verschiebung beträgt 30 mm, die Vorschubgeschwindigkeit 4 mm/min. Mit einem am Multiplierhalter angebrachten Hebel kann der Detektor über Motor, Spindel und Gegenmutter um eine zur Ebene des Fokussierungskreises senkrechte Achse um 0 bis 25° gegen die vom Gitter kommende Strahlung gedreht werden. Da die Drehachse aus Platzgründen nicht genau unter der Photokathode liegt, muß der Multiplier nach jeder Drehung etwas verschoben werden. Die Drehgeschwindigkeit ist über den gesamten Bereich von 0 bis 25° nicht ganz konstant. Im Mittel erfolgt die Drehbewegung mit einer Winkelgeschwindigkeit von $3^{\circ}/\text{min}$. Die Grenzstellungen werden durch Endschalter bestimmt.

⁺⁾ Hersteller: Firma Schneeberger & Co GmbH, Neuenbürg/Pforzheim

⁺⁺⁾ Hersteller: Firma Mauthe GmbH, Schwenningen a.N.

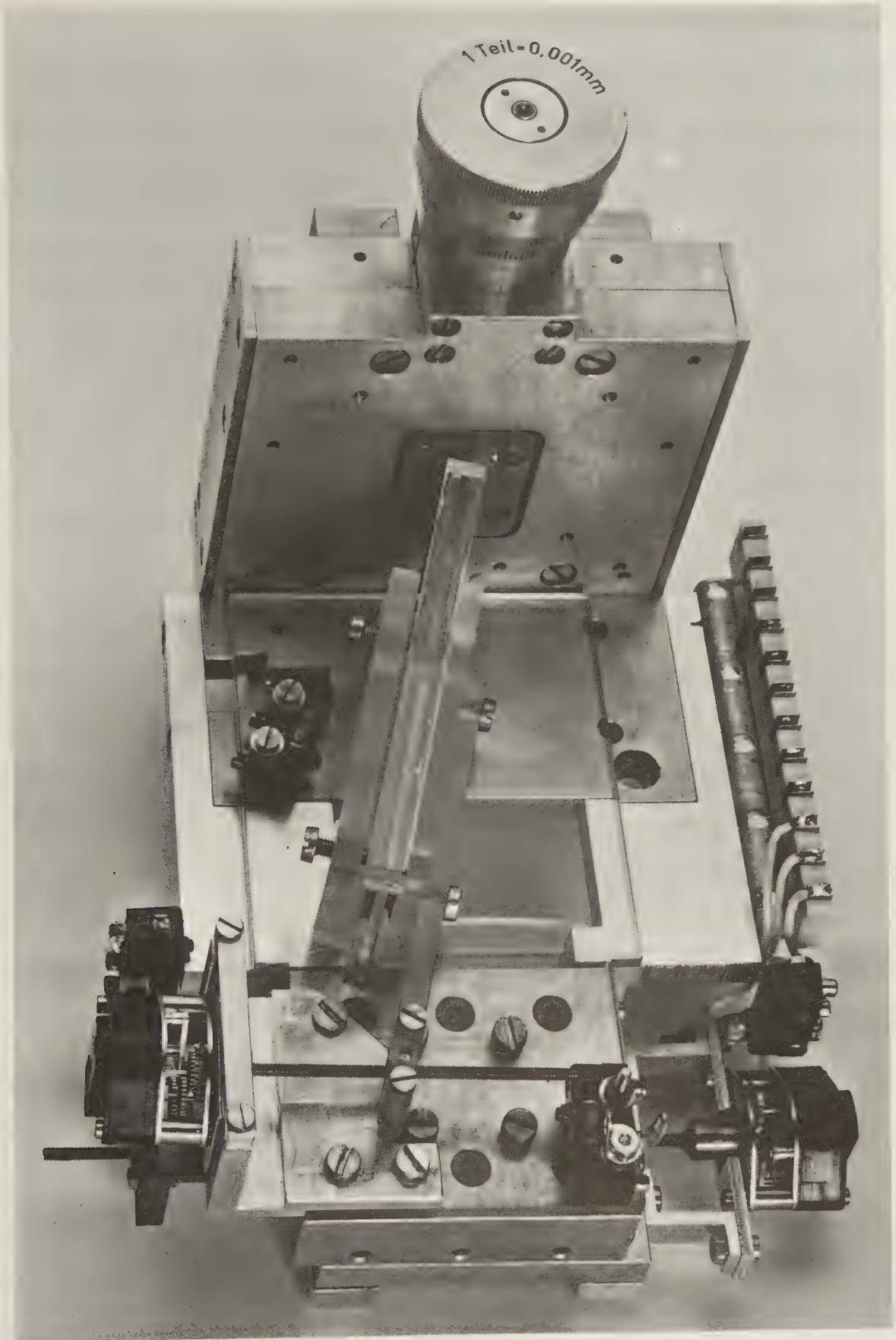


Abb. 8: Gesamtansicht der hinter dem Austrittsspalt befindlichen Multiplierjustiervorrichtung

4. Die Registrierung der Strahlung

a) Das Monitorsystem

Da die Intensität der Synchrotronstrahlung sehr häufig größeren Schwankungen unterliegt, ist eine Referenzmeßstelle für die Strahlintensität nötig, gegen die die Intensität der zu messenden Strahlung normiert wird. Bei den ersten Versuchen diente als Referenzsignal die in Fluoreszenz erregte CK-Strahlung eines direkt in den Synchrotronstrahl gestellten Graphitstabes. Die Strahlung wurde an einem Bleistearat-Vielschichten-Kristall unter dem Bragg'schen Winkel reflektiert und mit einem Multiplier des bereits beschriebenen Typs gemessen.

Da es sich gezeigt hatte, daß der im direkten Strahl stehende Graphitstab eine starke Streustrahlung bewirkt, wurde das Monitorsystem für die vorliegenden Messungen in der folgenden Weise modifiziert: die von der zu untersuchenden Probe ausgehende Fluoreszenzstrahlung wird spektral unzerlegt von einem gegen Streulicht abgeschirmten Kanalelektronenvervielfacher⁺⁾ registriert. Durch eine verschiebbare Blende vor der Eintrittsöffnung für die Strahlung kann die Zählrate in gewissen Grenzen geregelt werden. Eine 500 Å dicke Kohlenstoff-Folie vor der Eintrittsöffnung dient zur Abschirmung von Streustrahlung.

b) Die Elektronik

Ihrer geringen Intensität wegen müssen die Emissionsspektren punktweise in Impulszähltechnik aufgenommen werden. Abb. 9 zeigt das Prinzip der elektronischen Schaltung. Signal- und Referenzmultiplier sind kapazitiv an je einen Emitterfolger gekoppelt, die sich unmittelbar neben den Multipliern im Innern des Spektrometers befinden. Von dort werden die Impulse getrennt je einem Präzisions-Zählratenmesser MS PR 1001⁺⁺⁾ zugeleitet, zunächst 1000fach verstärkt, über Einkanaldiskriminatoren

⁺⁾ Hersteller: Valvo GmbH, Hamburg, Typ: B 419 BL

⁺⁺⁾ Hersteller: Firma Telefunken, Ulm

geführt und von den beiden Zählratenmessern analog angezeigt. In den beiden Impulszählern des digitalen Strahlungsmeßplatzes MS Str 1102⁺) werden Signal- und Referenzimpulse schließlich getrennt gezählt.

Bei festgehaltener Stellung des Detektorwagens werden Signal- und Referenzimpulse so lange aufsummiert, bis im Referenzzählkanal eine vorgewählte Impulszahl erreicht ist. Daraufhin wird der Zählvorgang automatisch gestoppt, und die beiden Zählkanäle werden über eine Schreibmaschine ausgelesen und gelöscht. Gleichzeitig wird der Detektorwagen um eine vorgewählte Schrittzahl in eine neue Stellung weiterbewegt und anschließend der Zählvorgang erneut gestartet.

Spektren hoher Intensität (z.B. nullte Ordnung) können mit einem Schreiber direkt aufgezeichnet werden. Das vom Zählratenmesser kommende analoge und zeitlich gemittelte Meßsignal wird in einem Quotientenschreiber gegen das Referenzsignal normiert und frei von Intensitätsschwankungen des Synchrotrons aufgezeichnet. Der Detektorwagen wird dabei kontinuierlich weiterbewegt.

c) Das elektronische Tor

Für die vorgesehenen Experimente liegen optimale Strahlbedingungen dann vor, wenn die Elektronen im Synchrotron auf eine Endenergie von 3 bis 4 GeV beschleunigt werden. Bei darüber liegenden Energien bis zu 7,5 GeV nimmt die Intensität der Synchrotronstrahlung im Wellenlängengebiet über $10 \text{ \AA}$ nur noch gering zu, dagegen sehr stark im Bereich der kurzwelligen Röntgenstrahlung (Abb. 1, Seite 6). Diese kurzwellige Strahlung trägt kaum mehr zur Anregung der Spektren bei, sie ist jedoch wesentlich für den Streuuntergrund verantwortlich. Daher wurde ein elektronisches Tor gebaut⁺⁺⁾, mit dem die Impulszählung beim Erreichen einer vorgewählten Elektronenenergie abgebrochen werden kann.

+) Hersteller: Firma Telefunken, Ulm

++) Der DESY-Elektronik-Werkstatt danke ich für den Bau des Tores

Die Energie E_t der Elektronen nach einer Beschleunigungszeit t berechnet sich nach der Formel²⁴

$$E_t = E_{\max} \sin^2\left(\frac{\pi t}{2T}\right) ; \quad t \leq T \quad (4)$$

Dabei bedeuten $E_{\max}$ die Energie am Ende der Beschleunigung und T die Beschleunigungsdauer, bei DESY 10 msec. In Abb. 10 ist die Funktion $\sin^2(\frac{\pi t}{2T})$ gegen die Beschleunigungszeit in msec aufgetragen. Aus Gleichung (4) bzw. aus der Graphik in Abb. 10 lässt sich bei bekannter Endenergie die Beschleunigungszeit ermitteln, nach der eine gewünschte Energie $E_t < E_{\max}$ erreicht ist.

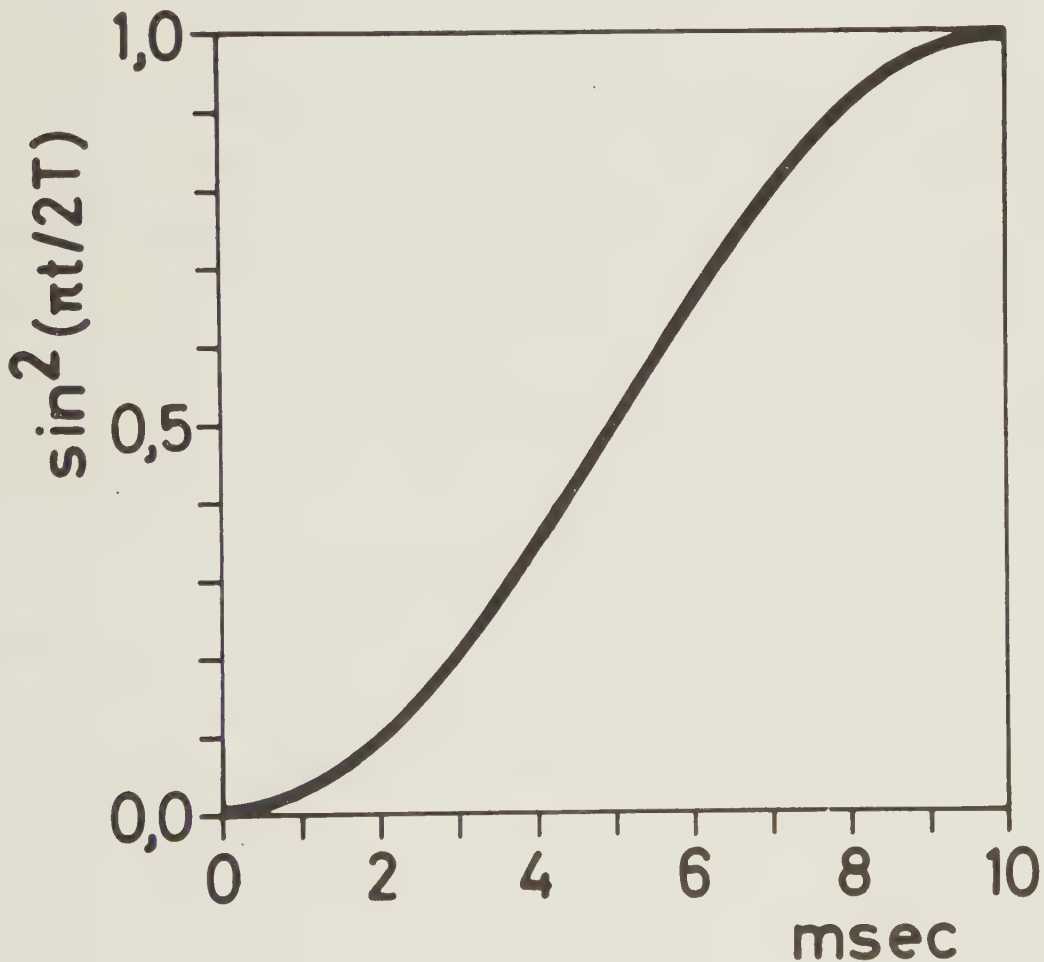


Abb. 10: Die Funktion $\sin^2(\frac{\pi t}{2T})$ aufgetragen gegen die Beschleunigungszeit in msec.

Das elektronische Tor ist mit den beiden Zählratenmessern gekoppelt (Abb. 9) und wird vom Synchrotron durch den Einsatzimpuls jeder Beschleunigungsperiode erneut geöffnet. Die beiden Zählkanäle werden automatisch nach einer vorgeählten Zeit, die der gewünschten Energie entspricht, blockiert. Die Öffnungszeit für das Tor ist in den Grenzen von 0,8 msec bis 11,6 msec regelbar.

IV. UNTERGRUND UND NUTZIMPULSE ALS FUNKTION VERSCHIEDENER PARAMETER

1. Die Entstehung der Streustrahlung und ihr Einfluß auf den Untergrund

Im folgenden werden zunächst durch eine Reihe von Versuchen die Ursachen für die Entstehung der Streustrahlung festgestellt und aufgrund der Ergebnisse Maßnahmen zur Senkung des Untergrundes getroffen. Ferner werden mit Hilfe der bereits beschriebenen Justiervorrichtungen und dem elektronischen Tor die experimentellen Bedingungen für hohe Nutzimpulszählraten und einen geringen Streuuntergrund sowie für ein günstiges Verhältnis von Nutzimpulsen zu Untergrund bestimmt.

Jeder von der Synchrotronstrahlung getroffene Teil der Apparatur ist je nach Form und Material eine Quelle für Streustrahlung unterschiedlicher Intensität. Im Spektrometer standen ursprünglich der Reihe nach von der Eintrittsöffnung für das Synchrotronlicht bis zur Austrittsöffnung drei Objekte im direkten Strahl:

1. Ein zylindrischer Graphitstab (Durchmesser 3 mm, Länge 50 mm) am Rande des 30 mm breiten Synchrotronstrahls zur Bildung des Referenzsignals,
2. die beiden $200 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ großen Fokussierungsspiegel und
3. das zu untersuchende Präparat wechselnder Größe.

In Abhängigkeit von der am Diskriminator regelbaren Impulsschwelle wurde untersucht, in welchem Umfange die unter 1. bis 3. genannten Objekte als Streustrahler zum Gesamtuntergrund beitragen. Bei diesen Untersuchungen betrug die Elektronenenergie 3,5 GeV und der Maschinenstrom 1,2 mA. Die Messungen wurden bei der Wellenlänge $\lambda = 40,4 \text{ \AA}$ ausgeführt.

Wird der Strahl durch Entfernen der Objekte 1 bis 3 zunächst völlig freigegeben, so trägt zum Untergrund nur die Dunkelzählrate des Multipliers und das Rauschen des Vorverstärkers bei (Kurve 1 in Abb. 11). Wie Kurve 2 zeigt, steigt beim Einbringen des Präparats, einer polierten Graphitplatte von $10 \times 38 \text{ mm}^2$ Fläche,

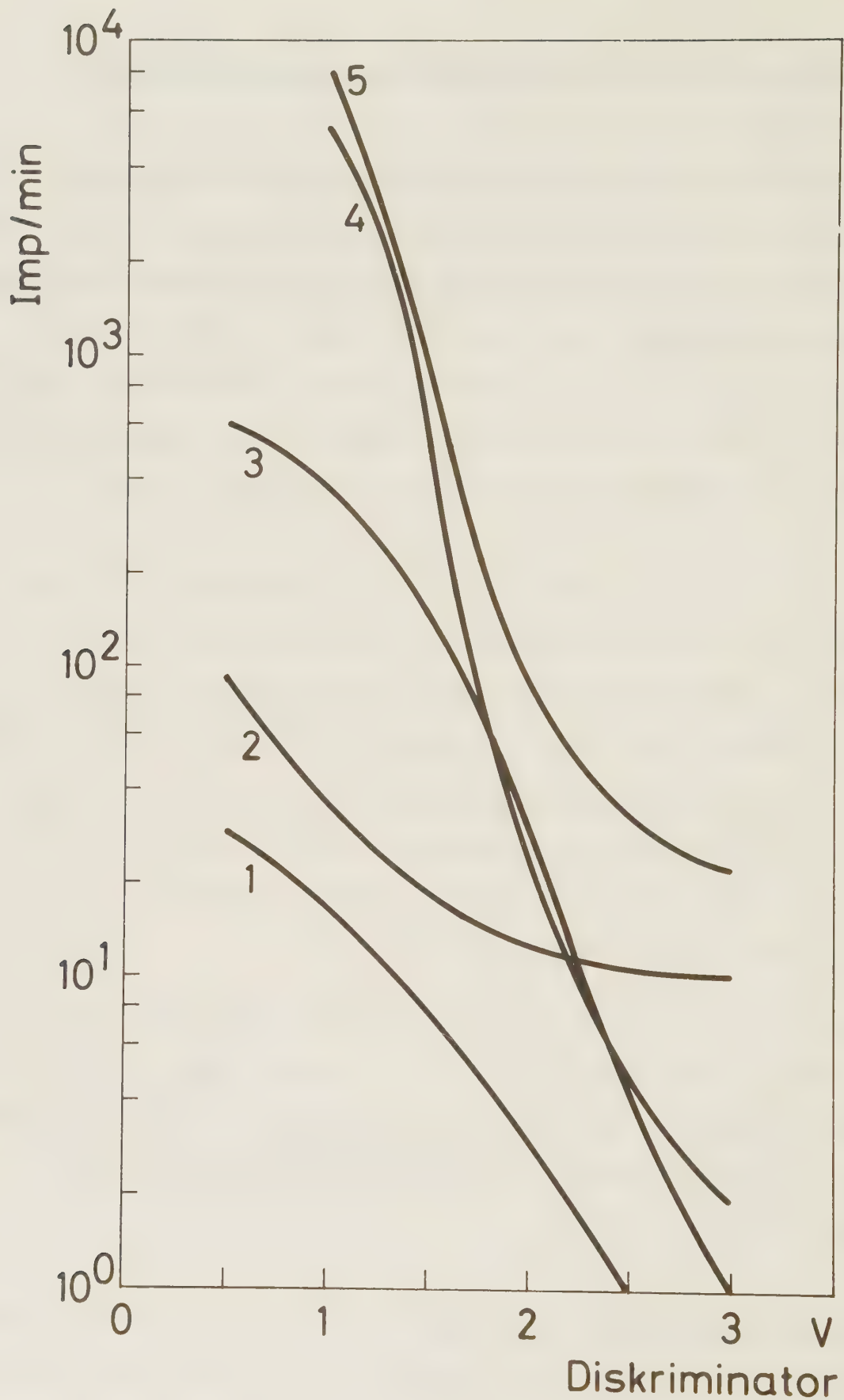


Abb. 11: Intensität des Streuuntergrundes für die verschiedenen im Strahlengang befindlichen Objekte als Funktion der Diskriminatorstellung. (Die Kurven 1 bis 5 werden im Text erläutert.)

unter einem Winkel von 40° zur Synchrotronstrahlrichtung der Untergrund bei einer Diskriminatorstellung von 1,5 V um den Faktor 3 an und kann auch mit höheren Diskriminatorwerten nicht mehr wesentlich verringert werden. Stehen die beiden Fokussierungsspiegel allein im Strahl, so erhöht sich die Intensität des Untergrundes aufgrund der wesentlich größeren von der Synchrotronstrahlung getroffenen Flächen bei der Diskriminatorstellung 1,5 V nochmals um den Faktor 7,5 (Kurve 3). Eine weitere Erhöhung des Untergrundes um den Faktor 3,3 tritt ein, wenn zusätzlich zu den beiden Spiegeln das Graphitstäbchen in den Strahlengang gebracht wird. Mit dem Graphitstäbchen und dem Präparat im Strahlengang ergibt sich - ohne Spiegel - die höchste Untergrundintensität mit ca. 1000 Imp/min bei 1,5 V Diskriminatorstellung (Kurve 5). Die nochmalige Intensitätszunahme gegenüber Kurve 4 ist darin begründet, daß die vom Graphitstab erzeugte Streustrahlung nicht mehr durch die Fokussierungsspiegel teilweise abgeschattet wird.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der Graphitstab als hauptsächliche Ursache des hohen Streuuntergrundes ganz aus dem Strahlengang entfernt und die Referenzeinrichtung umkonstruiert (siehe Kapitel Monitorsystem). Da auch die Fokussierungsspiegel einen wesentlichen Beitrag zum Untergrund liefern, müssen die Präparate so groß sein, daß ein möglichst großer Teil des Synchrotronlichtbündels auf die Probe fällt und zur Anregung der Emission ausgenützt wird, so daß die Fokussierungsspiegel unnötig sind.

Befindet sich das Präparat im Strahlengang, so geht, wie die Kurven 2 und 5 der Abb. 11 zeigen, die Intensität des Untergrundes bei höheren Diskriminatorwerten asymptotisch gegen einen konstanten Wert. Da, wie bereits erwähnt, die ebene Fläche des Präparats einen Winkel von 40° mit der Richtung der Synchrotronstrahlung bildete, liegt der Schluß nahe, daß bei Winkeln um 45° Synchrotronstrahlung durch Reflexion an der Probe direkt durch den Eintrittsspalt auf das Gitter gelangt und somit einen hohen Streuuntergrund verursacht. Bei Winkeln zwischen der

Präparatoberfläche und der Synchrotronstrahlrichtung nahe 0 bzw. nahe 90° sollte daher eine Reduzierung des Streuuntergrundes möglich sein. Praktisch wird man den günstigsten Abnahmewinkel der Strahlung mit Hilfe der Vorrichtung zur Präparatjustierung durch Probieren ermitteln.

2. Der Einfluß des Abnahmewinkels

Als Abnahmewinkel α (siehe Abb. 18, Seite 46) wird der Winkel zwischen der in Richtung auf das Gitter emittierten Strahlung und der Oberfläche der Probe bezeichnet. Er kann mit Hilfe der Vorrichtung zur Präparatjustierung zwischen 0 und 90° variiert werden; der Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung auf die Probe ändert sich dabei gleichfalls zwischen 0 und 90°.

Der Einfluß des Abnahmewinkels auf Untergrund und Nutzstrahlung wurde in zwei getrennten Messungen ermittelt. Als Präparat diente ein rechteckiges 1 mm dickes Plättchen von polykristallinem Graphit mit einer polierten Fläche der Größe 10 x 38 mm². Die Probe war mit der kurzen Rechteckseite parallel zum Eintrittsspalt gehalten und konnte mit Hilfe der bereits beschriebenen Justiervorrichtung um eine in der Mitte des Präparats liegende und zum Eintrittsspalt parallele Achse gedreht werden. Die Abhängigkeit der Nutzimpulse wurde bei einer Stellung des Detektors im Maximum der CK-Bande bei 44,8 Å gemessen, der Untergrund außerhalb der Bande bei 40,4 Å. Die Elektronenenergie beträgt dabei 5,1 GeV und der Maschinenstrom 20 mA.

Die mit U bezeichnete gestrichelte Kurve in Abb. 12 zeigt den Intensitätsverlauf des Untergrundes als Funktion des Abnahmewinkels. Bis zu einem Winkel von 30° bleibt die Intensität nahezu konstant, steigt dann bis 47° um den Faktor 3 an, um bei noch größeren Winkeln wieder auf einen konstanten Wert unterhalb des Wertes bei kleinen Winkeln abzusinken. Die rapide Zunahme der Intensität in dem Winkelbereich um 45° beruht auf der bereits erwähnten Reflexion der Synchrotronstrahlung

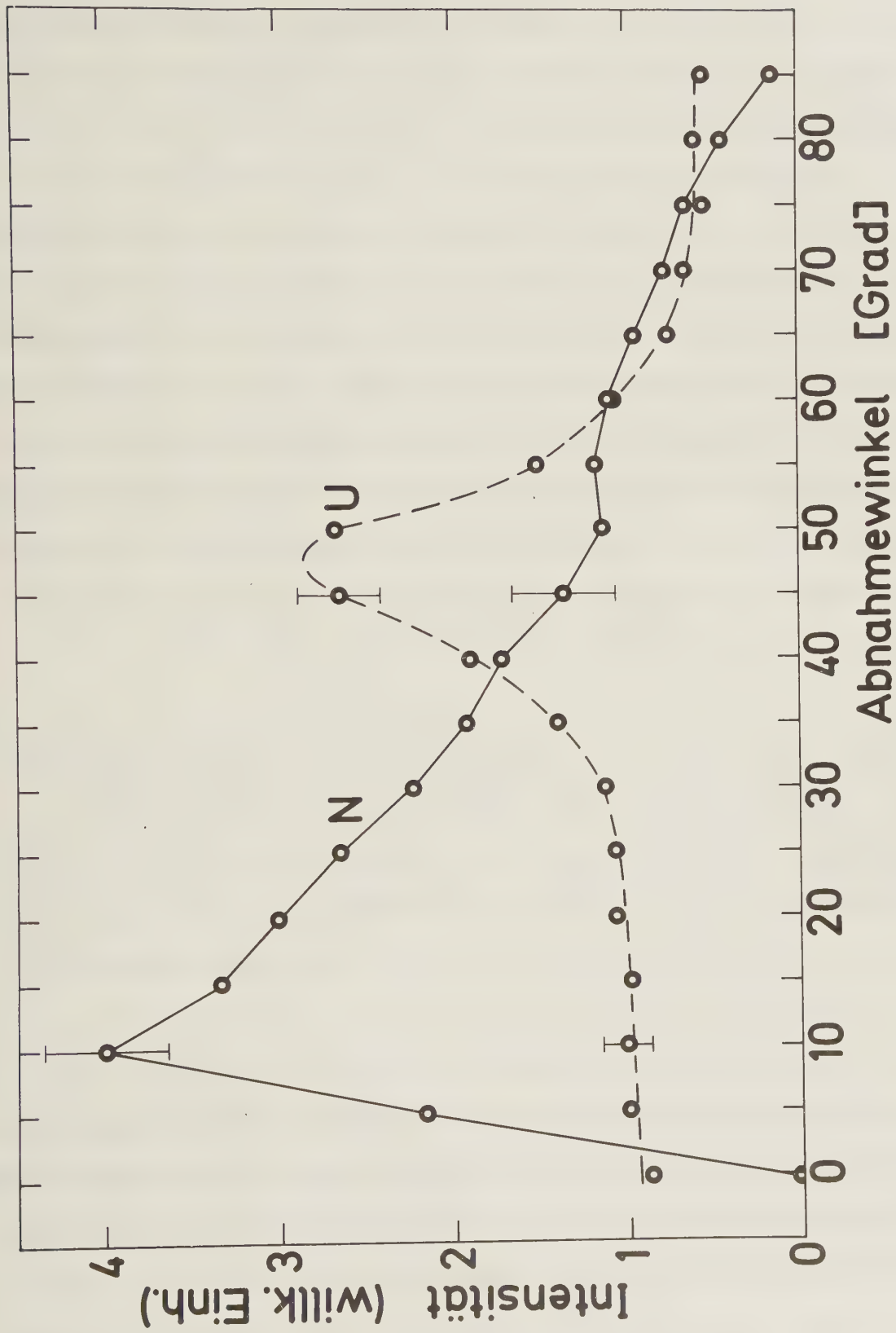


Abb. 12: Änderung der Intensität der Nutzpulse (N) und des Untergrundes (U) als Funktion des Abnahmewinkels

am Präparat. Die höhere Intensität des Untergrundes bei kleineren Winkeln gegenüber der bei größeren Winkeln ist darauf zurückzuführen, daß die Projektion der Präparatfläche auf eine Ebene senkrecht zur Synchrotronstrahlrichtung sich mit dem Cosinus des Abnahmewinkels ändert.

Die mit N bezeichnete Kurve zeigt die Änderung der Zählrate der Nutzimpulse als Funktion des Abnahmewinkels. Von großen Winkeln kommend steigt die Zählrate von nahezu 0 Impulsen pro Minute stetig bis zu einem Maximum bei 10^0 , um dann bei noch kleineren Winkeln steil auf den Wert Null abzusinken. Dieser Kurvenverlauf resultiert aus der Überlagerung dreier bei der Drehung des Präparates auftretender Effekte, nämlich einer Größenänderung der Präparatfläche im vom Spektrometer erfaßten Raumwinkel, einer Breitenänderung des zur Anregung ausgenutzten Synchrotronstrahlbündels und schließlich einer Änderung der Weglänge der emittierten Strahlung in der Probe.

Bei der Berechnung der wirksamen Präparatfläche kann die vom Spektrometer erfaßte Höhe h des Präparats für Präparathöhen $h \leq 11$ mm und Präparatbreiten $b \leq 30$ mm bei der Drehung des Präparats als konstant betrachtet werden, da bei der bestehenden Spalthöhe des Eintrittsspaltess von 10 mm die vertikale Ausdehnung des vom Spektrometer erfaßten Bereichs am Ort des Präparats rund 12 mm beträgt.

Dagegen ändert sich die vom Spektrometer erfaßte Breite b des Präparats mit dem Abnahmewinkel α . Sie ergibt sich aus der Spaltbreite a des Eintrittsspaltess, dem Abstand l zwischen Präparat und Eintrittsspalt und dem horizontalen Öffnungswinkel 2δ des vom Spektrometer erfaßten Raumwinkels zu

$$b = \left(\frac{a}{2} + l \operatorname{tg} \delta \right) \left(\frac{1}{\sin \alpha - \cos \alpha \operatorname{tg} \delta} + \frac{1}{\sin \alpha + \cos \alpha \operatorname{tg} \delta} \right) \quad (5)$$

Der Wert $\operatorname{tg} \delta$ berechnet sich aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{c \sin \varepsilon + a}{2d} \quad (6)$$

wobei c die Gitterbreite, ε den Winkel zwischen der Gitterebene und der Richtung der auffallenden Strahlung und d den Abstand zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte bedeuten.

Da sich außerdem, wie bereits erwähnt, der auf die Probe treffende Teil des insgesamt 30 mm breiten Synchrotronstrahlbündels bei der Drehung des Präparats mit dem Cosinus des Abnahmewinkels ändert, wird die tatsächlich wirksame Präparatbreite b_w dargestellt durch die Projektion von b auf eine Ebene senkrecht zur Richtung des Synchrotronstrahls. Somit gilt:

$$b_w = b \cos \alpha = \left(\frac{a}{2} + l \operatorname{tg} \delta \right) \left(\frac{1}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \delta} + \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \delta} \right) \quad (7)$$

Die Weglänge W der emittierten Strahlung in der Probe ist mit der Eindringtiefe E der anregenden Strahlung durch die Beziehung $E = W \operatorname{tg} \alpha$ verknüpft. Für die anregende Strahlung der Wellenlänge λ ist dabei der Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda_{\text{prim.}})$ der Probe maßgebend, für die mittlere Strahlung der Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda_{\text{sek.}})$.

Mit einer in der Arbeit von Feser⁵ angegebenen Formel, die unter der Annahme aufgestellt ist, daß nur Photonen einer Energie, die wenig über der Anregungsenergie der K-Schale liegt, wesentlich zur Anregung beitragen und Präparat und Synchrotronlichtbündel unendlich ausgedehnt sind, läßt sich die vom Multiplier registrierte Intensität der von der Probe emittierten Strahlung einer bestimmten Wellenlänge als Funktion des Abnahmewinkels berechnen. Von großen Abnahmewinkeln kommend bis zu dem bei 10° einsetzenden steilen Abfall der experimentellen Kurve, der aufgrund der erwähnten Annahmen bei der berechneten Kurve nicht auftritt, stimmen beide Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

Die größte Nutzimpulszahlrate bei der experimentellen Kurve ergibt sich, je nach Justierung des Präparats, bei dem Abnahmewinkel, bei dem die wirksame Probenfläche ein Maximum darstellt. Im vorliegenden Fall ist das Verhältnis von Nutzimpulsen zu Untergrund bei einem Abnahmewinkel von 10° am günstigsten und beträgt dort 4 : 1.

3. Der Einfluß des Einfallswinkels der Strahlung auf die Photokathode des Multipliers

Mit Hilfe der Vorrichtung zur Justierung des Multipliers kann der Detektor in einem Winkelbereich von 0 bis 25° gegen die Richtung der vom Austrittsspalt kommenden Strahlung gedreht werden. Wie Untersuchungen von Rumsh et al.²⁸ im Wellenlängenbereich von 1,39 bis $13,3 \text{ \AA}$ sowie von Lukirskii et al.²⁹ und Savinov et al.³⁰ im Bereich von 23,6 bis $113 \text{ \AA}$ zeigen, ist die Photoausbeute bei festgehaltener Wellenlänge der auf die Photokathode auffallenden Strahlung stark vom Einfallswinkel abhängig.

Für die Wellenlänge $44,8 \text{ \AA}$ des Maximums der C K-Emissionsbande wurde die Photoausbeute des mit einer Goldkathode versehenen Multipliers in Abhängigkeit vom Winkel γ zwischen der Richtung der auf die Photokathode auffallenden Strahlung und der Oberfläche der Kathode (siehe Abb. 5, Seite 13) bestimmt. Die Elektronenenergie betrug dabei 5,05 GeV und der Maschinenstrom 40 mA. Die Messung wurde mit einer Probe aus polykristallinem Graphit bei einem Abnahmewinkel α von 80° durchgeführt.

Die mit N bezeichnete Kurve der Abb. 13 zeigt den Verlauf der Nutzimpulse als Funktion des Winkels γ . Das Intensitätsmaximum liegt bei einem Winkel γ_{max} von 6° , ein Wert, der auch schon von Lukirskii gefunden wurde. Für alle Wellenlängen ungleich $44,8 \text{ \AA}$ nimmt die Photoausbeute bei festem Einfallswinkel mit wachsendem $|\Delta\lambda| = \lambda - 44,8 \text{ \AA}$ stetig ab.

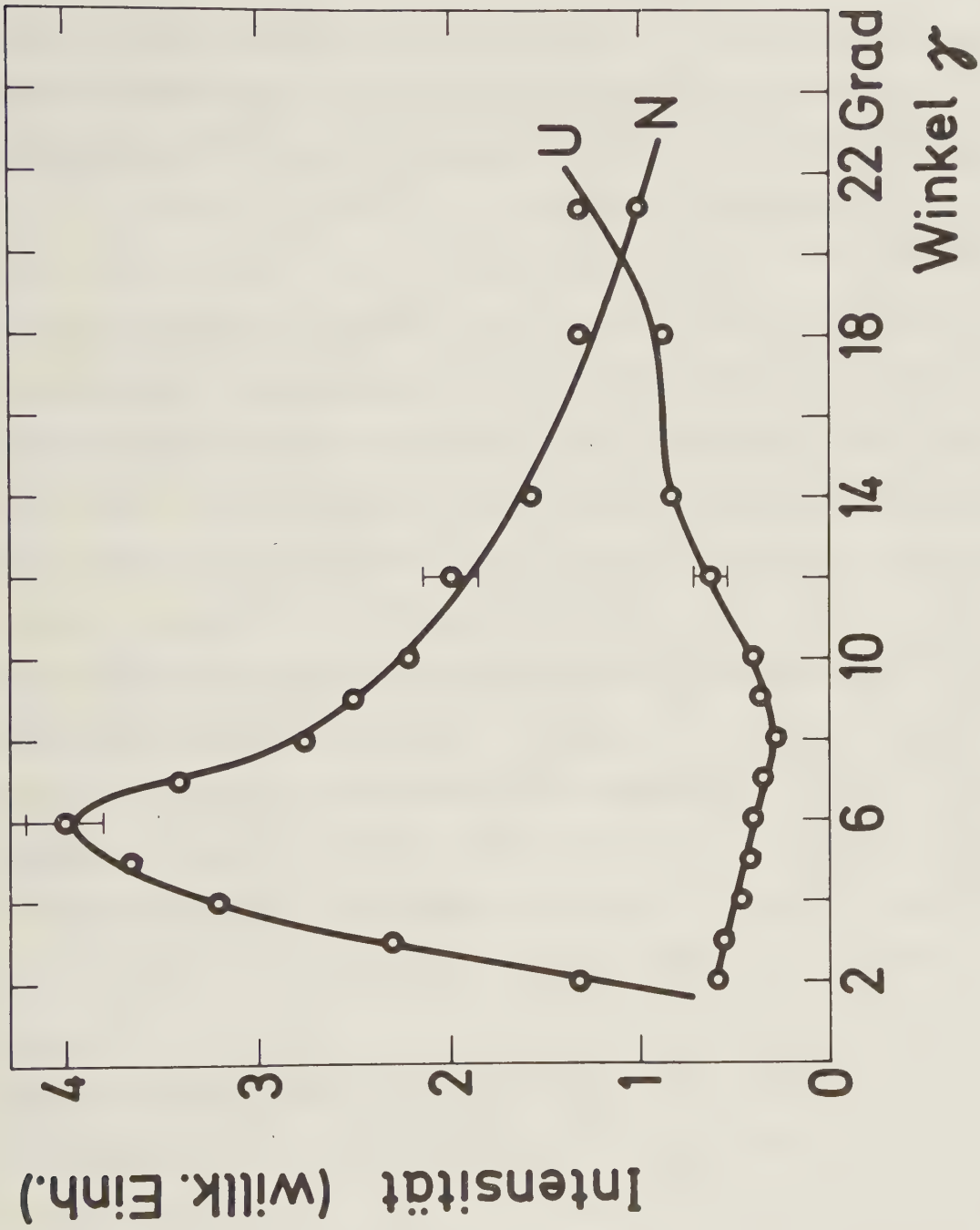


Abb. 13: Intensitätsverlauf der Nutzpulse (N) und des Streuuntergrundes (U) als Funktion des Winkels γ

Bei der Registrierung der Emissionsbanden wird der Einfallswinkel so gewählt, daß für die Wellenlänge des Bandenmaximums größte Photoausbeute besteht. Dadurch wird das Verhältnis von Maximalintensität zur Intensität an den beiden Bandenenden etwas verfälscht. Im allgemeinen sind jedoch die Banden so schmal, daß der zu überstreichende Wellenlängenbereich klein ist gegenüber dem Bereich, in dem eine merkliche Änderung der Photoausbeute auftritt, so daß dieser Fehler vernachlässigt werden kann.

Die mit U bezeichnete Kurve zeigt den Intensitätsverlauf des Streuuntergrundes, wie er sich ergibt, wenn man außerhalb der C K-Bande bei $40,5 \text{ \AA}$ mißt. Der zunächst leichte Abfall der Kurve bis zu einem Winkel γ von 8° und der anschließende Anstieg deuten darauf hin, daß sich der Streuuntergrund im wesentlichen aus einem kurzwelligen Anteil geringer Intensität und einem langwelligen Anteil hoher Intensität zusammensetzt. Anhand der Ergebnisse von Lukirskii über die Abhängigkeit der Photoausbeute einer Goldkathode von der eingestrahnten Wellenlänge und dem Einfallswinkel (Tabelle I), läßt sich die Intensität des Streuuntergrundes bei einigen Wellenlängen abschätzen. Bezogen auf das Intensitätsminimum bei ca. $70 \text{ \AA}$ steigt die Intensität nach kurzen Wellenlängen bis zu $23,6 \text{ \AA}$ um den Faktor 1,7 an und nach langen Wellenlängen bis $113 \text{ \AA}$ um den Faktor 3,1, um zu noch größeren Wellenlängen hin stark zuzunehmen.

Tabelle I: Maximale Photoausbeute $\chi_{\max}$ bei der Bestrahlung einer Goldschicht mit Strahlung verschiedener Wellenlänge λ unter dem günstigsten Winkel $\gamma_{\max}$. χ_{20° gibt die Photoausbeute in % bei einem Winkel γ von 20° an (entnommen aus Ref. 29)

$\lambda (\text{\AA})$	$\gamma_{\max}$	$\chi_{\max} (\%)$	$\chi_{20^\circ} (\%)$
23,6	4	29	10
31,4	5	31,2	12,5
44	6	20	9
67	7,5	11,5	4,2
113	15	9,7	5,4

Gesamtintensität und spektrale Zusammensetzung des Streuuntergrundes ändern sich erheblich mit der Energie der Elektronen. Eine genauere Untersuchung der Streustrahlung als Funktion der Elektronenenergie liegt jedoch noch nicht vor.

Nach Messungen von Lukirskii³¹ wächst der reflektierte Anteil der auf die Photokathode treffenden Strahlung bei festgehaltenem Einfallswinkel mit zunehmender Wellenlänge an. Wie Abb. 14 zeigt, werden bei einem Winkel γ von 6° und einer Wellenlänge von $23,6 \text{ \AA}$ etwa 6 % der auffallenden Strahlung reflektiert, bei einer Wellenlänge von $113 \text{ \AA}$ jedoch bereits 75 %. Da die Hauptintensität des Streuuntergrundes von langwelliger Strahlung herrührt, wird bei der Messung der C K-Emissionsbande mit einem Winkel γ von 6° ein großer Teil der Untergrundstrahlung an der Kathode des Multipliers total reflektiert und kann somit nicht vom Detektor registriert werden.

Das Verhältnis von Nutzimpulsen zu Untergrund kann somit durch entsprechende Justierung des Multipliers nochmals erhöht werden und beträgt bei den angeführten experimentellen Bedingungen und bei einem Winkel γ von 6° rund $10,5 : 1$. Da für die Wellenlänge von $44,8 \text{ \AA}$ der eigene Wert für $\gamma_{\max}$ mit den in Tabelle I aufgeführten Ergebnissen von Lukirskii übereinstimmt, wurde der für spätere Messungen am Sauerstoff benötigte Winkel $\gamma_{\max}$ aus Tabelle I entnommen.

4. Der Einfluß der Öffnungszeit des elektronischen Tores

Die dritte Möglichkeit zur Veränderung des Verhältnisses der Zählraten von Nutzimpulsen und Untergrund ergibt sich durch die Verwendung eines elektronischen Tores, dessen Öffnungszeit variiert werden kann. Wie bereits erwähnt, ist die Öffnungszeit t durch die Gleichung (4) mit der nach Ablauf dieser Zeit erreichten Energie E_t der Elektronen verknüpft. Der nach der Zeit t bis zum Ende der Beschleunigungsdauer T zur Synchrotronstrahlung noch hinzutretende kurzwellige Strahlungsanteil wird nicht mehr zur Anregung der Spektren ausgenutzt.

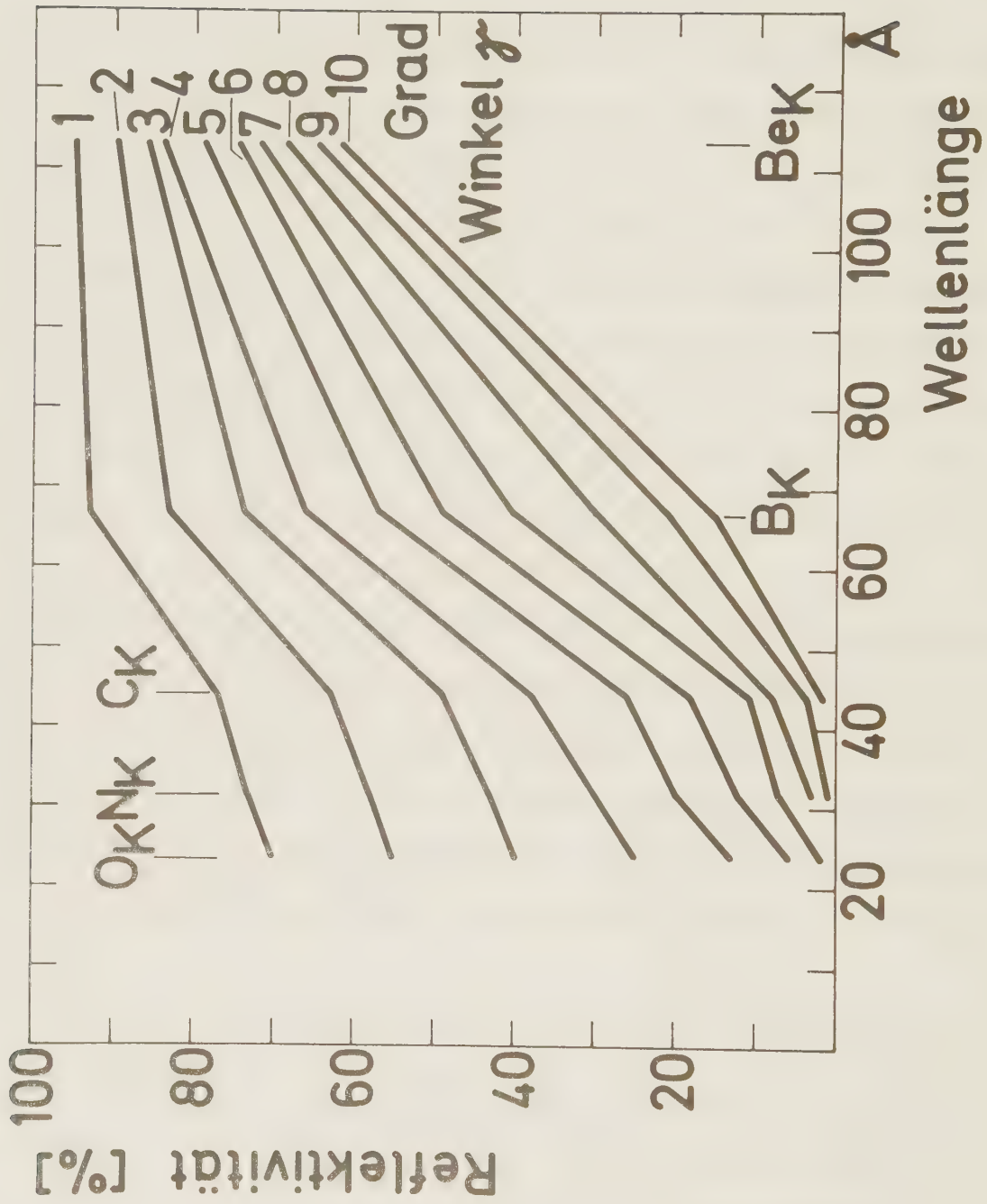


Abb. 14: Reflektivität einer Goldschicht für verschiedene Winkel γ als Funktion der Wellenlänge (nach Ref. 31)

In Abb. 15 sind die Zählraten von Untergrund und Nutzimpulsen als Funktion der Torbreite am Beispiel einer Endenergie der Elektronen $E_{\text{max}} = 6,49 \text{ GeV}$ und einem Maschinenstrom von 33 mA dargestellt. Als Präparat diente ein Kalkspat-Kristall. Die Summe von Untergrund und Nutzimpulsen (Kurve U+N) wurde im Maximum der K-Bande des Sauerstoffs bei $23,6 \text{ \AA}$ gemessen, der Untergrund (Kurve U) außerhalb der Bande bei $22,8 \text{ \AA}$. - Die Einsenkung der Kurven U und N im oberen Drittel hängt damit zusammen, daß bei diesem Experiment ein Teil der Elektronen vor Ablauf der Beschleunigungszeit von 10 msec für Hochenergieexperimente aus der Maschine ausgelenkt wurde.

Die für die Registrierung der O K-Bande günstigste Torbreite liegt an der Stelle, an der

$$\frac{d(\frac{N}{U})}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2(\frac{N}{U})}{dt^2} < 0 \quad (8)$$

ist.

Bei dem angeführten Beispiel ist die Bedingung (8) bei einer Torbreite von 6,2 msec erfüllt, entsprechend einer Energie E_t der Elektronen von 4,44 GeV. Das Verhältnis Untergrund zu Nutzimpulsen beträgt an dieser Stelle 1:27,9, bei einer Nutzimpulszählrate von 545 Imp/min. Bei einer Torbreite von 7 msec, entsprechend einer Energie von 5,12 GeV, ist das Verhältnis U : N bereits auf 1 : 9,4 angewachsen, um bei 8,8 msec, entsprechend einer Energie von 6,25 GeV, den Wert 1 zu erreichen. Die Nutzimpulse steigen in diesem Bereich um den Faktor 1,7, der Untergrund steigt um den Faktor 47 an.

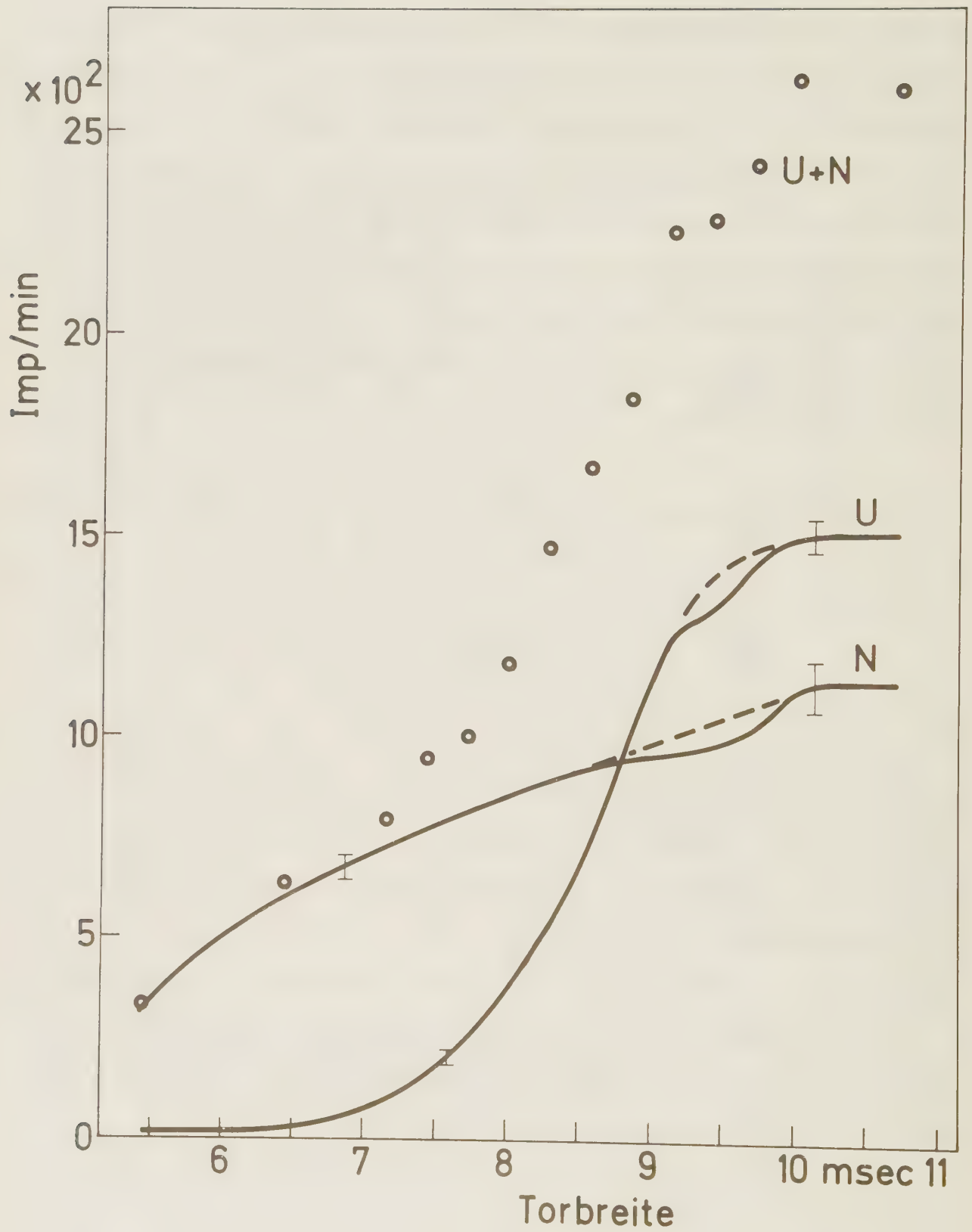


Abb. 15: Verlauf von Untergrund (U) und Nutzimpulsen (N) als Funktion der Öffnungszeit des elektronischen Tores

V. ERGEBNISSE

1. Generelle Schwierigkeiten beim Arbeiten mit der Synchrotronstrahlung

Da das Elektronensynchrotron für Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der Hochenergiephysik eingesetzt wird, hat die Synchrotronstrahlungsgruppe keinen Einfluß auf die Betriebsbedingungen des Beschleunigers. Dadurch ergeben sich bei den Messungen zeitweilig erhebliche Schwierigkeiten.

Wegen der niedrigen Zählraten - bedingt durch die kleinen Stromstärken - sind zur Registrierung der aus 150 bis 200 Einzelmeßpunkten bestehenden Emissionsbanden mit einer annehmbaren Statistik oft Meßzeiten von mehr als 30 Stunden nötig. Während solch langer Meßzeiten wird häufig die Energie der Elektronen, der Maschinenstrom und der Ejektionsmodus der beschleunigten Elektronen geändert. Eine Änderung der Maschinenenergie sowie des Ejektionsmodus bewirkt, wie bereits erwähnt, eine Änderung des Verhältnisses Nutzimpulse zu Untergrund, so daß ein Anschließen zweier bei unterschiedlichen Maschinenbedingungen aufgenommener Kurventeile oft sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist.

Niedrigere Maschinenströme lassen zwar das Verhältnis Nutzimpulse zu Untergrund ungeändert, führen aber bei Strömen unter 5 mA zu so langen Meßzeiten, daß eine Messung aus Zeitgründen nicht mehr sinnvoll ist. Dagegen kommt es bei hohen Maschinenströmen um 35 mA, bedingt durch die gegenseitigen Abstoßungskräfte der Elektronen häufig zu Strahlaufweitungen im Synchrotron, was zu Strahlabschattungen durch die im Strahlrohr befindlichen Ringblenden führt. Dadurch wird die spektrale Zusammensetzung der Synchrotronstrahlung am Ort des Spektrometers verändert, und dies verursacht eine Intensitätsänderung des Referenzsignals, verbunden mit einer nicht korrigierbaren Kurvenverzerrung.

2. Die K-Emissionsbande des Kohlenstoffs

In den folgenden Abschnitten werden die K-Emissionsbanden vorgestellt, die von Diamant und von ein- und polykristallinem Graphit aufgenommen wurden. Anhand der erhaltenen Banden wird die verbesserte Statistik und die erhöhte Auflösung gegenüber früheren Ergebnissen gezeigt. Die Untersuchungen werden sodann auf amorphen und in Form von Ruß vorliegenden Kohlenstoff sowie auf Kohlenstoff in der Verbindung Kalkspat ausgedehnt.

Bei der Aufnahme der C K-Emissionsbanden im Bereich von ca. 43,5 bis 47 Å, entsprechend einem Energieintervall von ca. 285 bis 265 eV, betrug die Spaltbreite des Ein- und Austrittsspalt des Spektrometers aus Intensitätsgründen 60 µm. Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich damit eine Auflösung von 0,15 Å bzw. eine Energieauflösung im Bereich der C K-Bande von 0,9 eV.

Je nach Intensität wurden pro Substanz zwei bis vier Meßkurven punktweise aufgenommen. Anschließend wurden die Zählraten entsprechender Punkte aufaddiert, wobei sich die statistischen Schwankungen der Einzelkurven weitgehend herausmittelten. Zur Illustration der Statistik innerhalb einer Aufnahme zeigt Abb. 16 das unmittelbare Ergebnis einer Einzelmessung am Diamant.

Da der genannten Auflösung ein Abstand von fünf aufeinanderfolgenden Meßpunkten entsprach, wurden die nach der Aufsummierung vorliegenden Banden ohne einen Verlust an Auflösung zur Glättung über je drei Folgepunkte gemittelt. Bei diesem Verfahren kann es besonders an den Bandenausläufern geschehen, daß durch stark streuende Punkte eine Struktur entsteht, die aufgrund des großen Fehlers statistischen Schwankungen zuzuschreiben ist und daher keine Realität besitzt. Wo dieser Fall eintritt, wird besonders darauf hingewiesen.

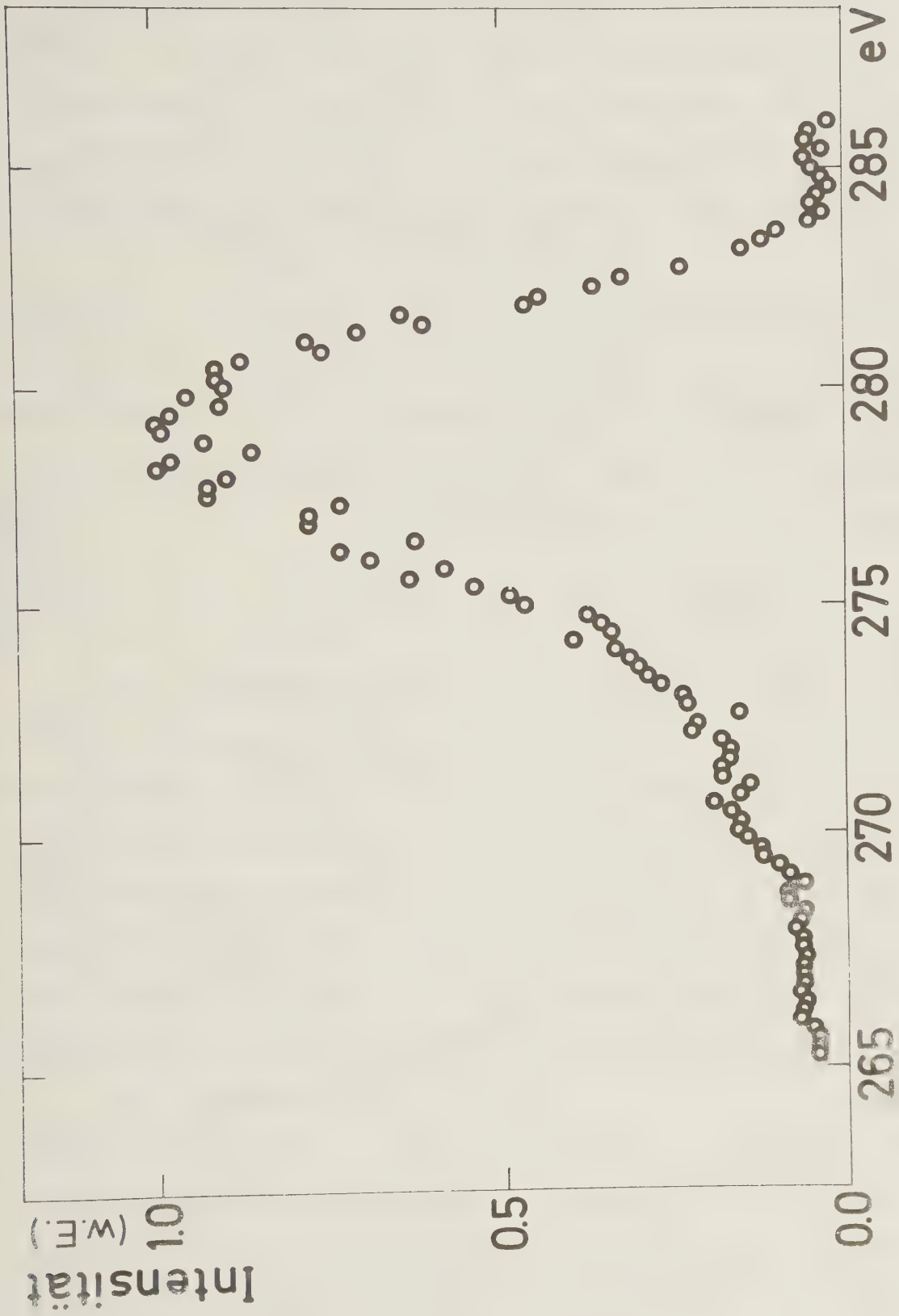


Abb. 16: Einzelmessung der K-Bande von Diamant (Originalkurve)

Bei den verschiedenen Präparaten ergaben sich im Maximum der Banden aufgrund der wechselnden Elektronenenergien Nutzimpulszählraten von 3 bis 25 Impulsen pro Minute und mA Maschinenstrom. Das Verhältnis von Nutzimpulsen (N) zu Untergrund (U) schwankte dabei in den Grenzen 1,5:1 bis 28:1. Daher ist bei Spektren, die mit geringer Intensität und einem ungünstigen Verhältnis von N:U aufgenommen wurden, der statistische Fehler besonders an den Bandenenden noch relativ groß.

Bei der Berechnung der Fehler zeigte sich, daß bei Zählraten von 2×10^5 bis 10^6 Impulsen pro Minute im Referenzkanal der statistische Fehler der Referenzimpulse gegenüber dem aus der Zählung der Gesamtimpulse (N + U) und der Untergrundimpulse entstehenden Fehler vernachlässigbar klein ist. Im Maximum der Banden ergaben sich für die Fehler Werte von 1,5 bis maximal 5,5 %.

a) Diamant

Als Präparat für die Aufnahmen der C K-Emissionsbande von Diamant diente ein $4 \times 8 \text{ mm}^2$ großer Diamantsplitter⁺⁾ mit einer ebenen, optisch polierten Oberfläche. Die Synchrotronstrahlung wurde zur Intensitätssteigerung mit den bereits erwähnten Vorspiegeln auf die Probe fokussiert, der Abnahmewinkel der Fluoreszenzstrahlung betrug 4° . Bei einer Elektronenenergie von 2,99 GeV und Maschinenströmen von 21 bis 30 mA wurden drei Kurven aufgenommen und anschließend addiert. Im Maximum der Bande konnten bei einer Gesamtmeßdauer von 11,7 Minuten pro Meßpunkt 1900 Impulse gezählt werden, entsprechend einer Nutzimpulszählrate von 5,1 Impulsen pro Minute und mA.

In Abb. 17 ist die erhaltene K-Bande von Diamant dem Ergebnis einer früheren Messung am selben Präparat gegenübergestellt. Das Verhältnis N:U im Maximum der Bande beträgt bei der älteren Messung 1:5, bei der vorliegenden 23:1. Die Intensität ist gegenüber dem früheren Ergebnis um den Faktor 8,5 größer. Dadurch

+) Lieferfirma: Winter Ernst und Sohn, Hamburg

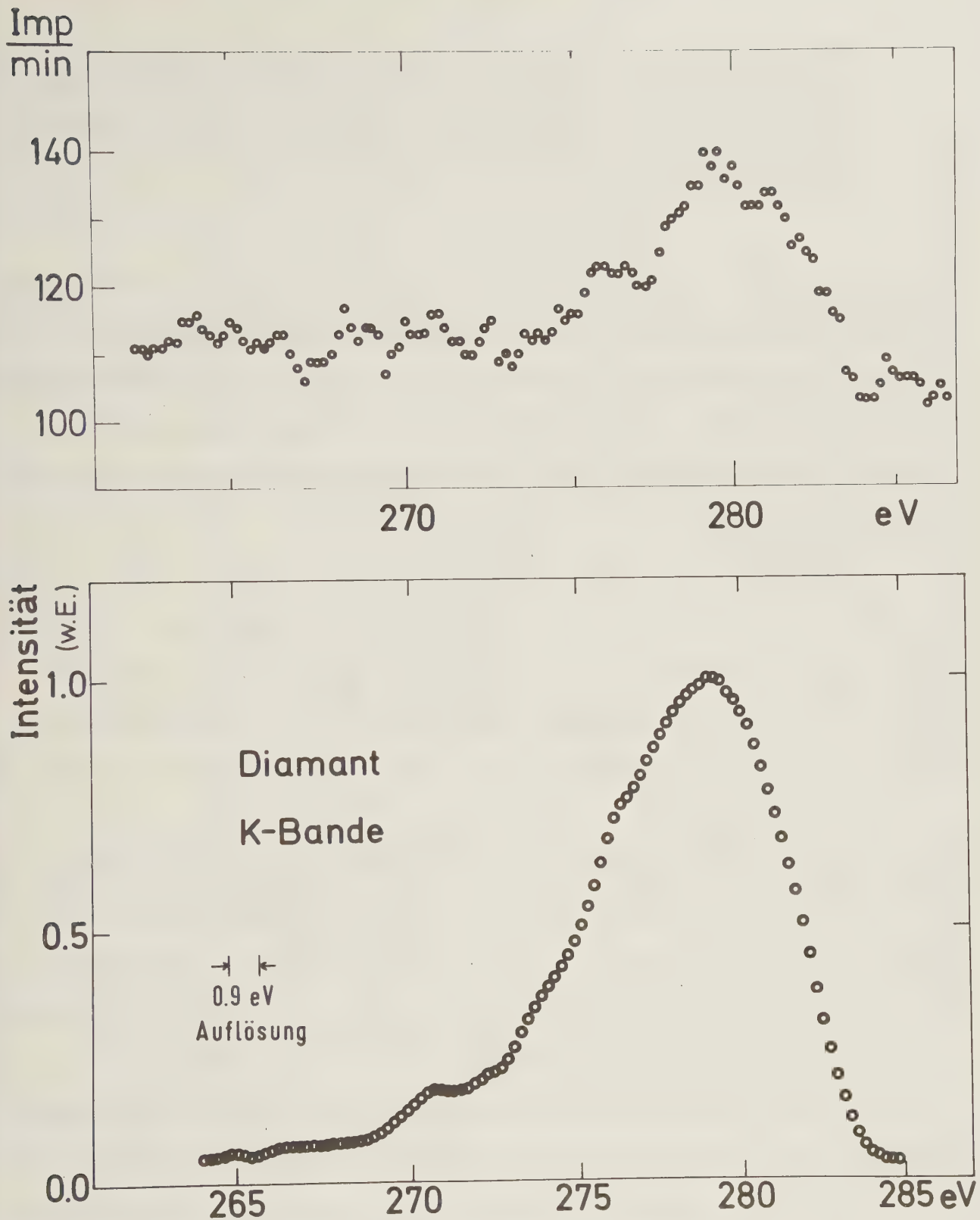


Abb. 17: K-Emissionsbande von Kohlenstoff in Diamant.

Oberes Bild: Ergebnis einer früheren Messung nach Ref. 5

Unteres Bild: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenes Ergebnis

wurde die Zählstatistik soweit verbessert, daß jetzt Strukturdetails der Bande klar erkennbar sind. Der Fehler im Maximum der Bande, der früher ca. 45 % betrug, liegt jetzt unter 2 %.

Die Bande zeigt auf der kurzwelligen Seite des bei 278,8 eV gelegenen Hauptmaximums zwei schwach angedeutete Schultern bei 276,3 eV und 273,7 eV und ein stärker ausgeprägtes sekundäres Maximum bei 270,6 eV. Mit Ausnahme der schwachen Schulter bei 276,3 eV, die in den Spektren von Skinner¹¹, Holliday²¹ und Wiech³² nicht auftritt, stimmt die Bande in ihrem allgemeinen Verlauf gut mit den Ergebnissen dieser Autoren überein.

Die schwache Struktur bei 266,3 eV ist aus zählstatistischen Gründen nicht ganz gesichert, sie wurde jedoch auch von Skinner und Wiech gefunden, wogegen die Struktur bei 265 eV auf statistische Schwankungen zurückgeführt werden muß. Der Einsatz der Bande auf der kurzwelligen Seite des Maximums liegt bei ca. 284,5 eV.

Die unkorrigierte Halbwertsbreite der Bande beträgt 6,8 eV. Aus den Messungen von Chalklin¹³ ergibt sich ein Wert von ca. 5,8 eV, indes andere Autoren^{10,11,17,21} Halbwertsbreiten von 7,4 bis 9,5 eV finden. Diese Diskrepanzen sind darauf zurückzuführen, daß die Spektren unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen erhalten wurden. So konnte Neddermeyer³⁵ am Beispiel der Al K β -Bande zeigen, daß sich bei primärer Anregung eine breitere Bande als bei sekundärer Anregung ergeben kann. Auch darf als wahrscheinlich gelten, daß aus der Belegung der Probe mit einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff^{17,21,34}, wie sie bei einer Primäranregung der Spektren in einem mit Öldiffusionspumpen aufrechterhaltenen Vakuum auftritt, eine gewisse Kurvenverzerrung resultiert. Eine genaue Bestimmung der wahren Halbwertsbreite der Bande muß daher einer späteren Arbeit überlassen bleiben.

Eine gewisse Unklarheit besteht auch bezüglich der schwachen Schulter bei 276,3 eV, die sich auch in den Spektren von Fischer und Baun¹⁷ (bei ca. 276,7 eV) und von Chalklin (bei ca. 276,3 eV) findet, nicht aber bei den von Holliday und Wiech aufgenommenen Banden.

b) Einkristalliner Graphit

Als Präparat für die Registrierung der K-Bande von einkristallinem Graphit diente ein 2 mm dickes fast kreisrundes Einkristallscheibchen⁺⁾ mit einem mittleren Durchmesser von 18 mm. Die kristallographische c-Achse war normal zur teilweise metallisch glänzenden und schwach gewellten Präparatoberfläche gerichtet. In Abb. 18 ist die Orientierung des Graphit-Einkristalls schematisch dargestellt.

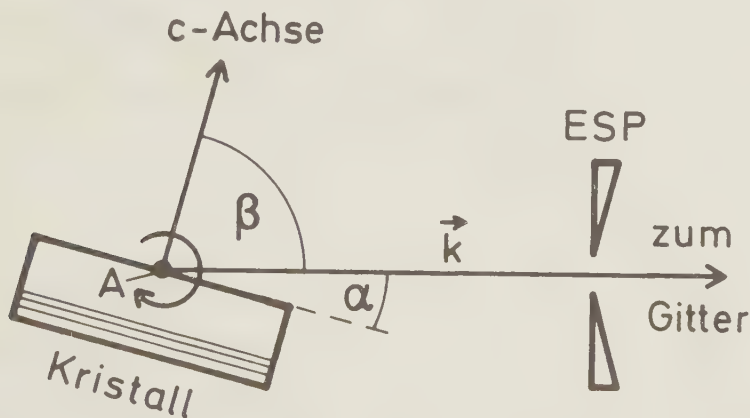


Abb. 18: Orientierung des Graphit-Einkristalls relativ zum Gitter

Die Probe konnte um eine Achse senkrecht zum Rowlandkreis gedreht werden, so daß die c-Achse des Kristalls stets in der durch die Zeichenebene dargestellten Fokussierungsebene lag. Dabei schließt die Emissionsrichtung $\vec{k}$ mit der c-Achse den Winkel β ein und mit der Probenoberfläche den Abnahmewinkel α . Die beiden Winkel sind durch die Beziehung $\beta = 90 - \alpha$ verknüpft.

⁺⁾ Für die Überlassung des Einkristalls danke ich Herrn Dr. G. Wiech

In Abb. 19 ist die bei einem Winkel $\alpha = 10^\circ$ erhaltene K-Bande dargestellt. Die Bande ist das Ergebnis einer Überlagerung zweier Einzelmeßkurven, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 2,99 GeV und einem Maschinenstrom von 21 mA. Im Maximum der Bande wurden während einer Gesamtmeßdauer von 8,6 Minuten pro Meßpunkt 1550 Nutzimpulse gezählt, was einer Zählrate von 8,6 Impulsen pro Minute und mA entspricht. Das Verhältnis von N:U betrug im Bandenmaximum 18:1.

Der Einsatz der Bande beginnt auf der hochenergetischen Seite bei ca. 285 eV. Das Spektrum ist charakterisiert durch drei Maxima A, B und C von nahezu gleicher Intensität bei 280,9 eV (A), 278,9 eV (B) und 276,5 eV (C). Auf der niederenergetischen Seite besitzt die Bande zwei Schultern D und E bei 273,3 eV bzw. 269,5 eV. Die schwache Struktur F bei ca. 266 eV findet sich auch bei Skinner¹¹ (ca. 266 eV) jedoch ist der Fehler im Bandenauslauf ab 269 eV bereits rund 15 %, so daß sowohl die Struktur F als auch der kleine Buckel bei 267,5 eV eher auf statistische Schwankungen zurückzuführen sind.

Das erhaltene Spektrum stimmt in der Lage seiner Strukturen mit Messungen von Siegbahn¹⁰, Chalklin¹³, Sagawa²⁰, Holliday²¹ und Wiech³³ gut überein, zeigt aber bezüglich der Maxima A, B und C eine völlig andere Intensitätsverteilung, die bisher noch nicht beobachtet wurde. Fischer und Baun¹⁷ erhielten mit einer Apparatur von geringem Auflösungsvermögen zwar eine ähnliche Bandenform, die aber nur zwei ausgeprägte Strukturen bei 277,9 und 280,6 eV mit nahezu gleicher Intensität zeigt. - In Kapitel VI wird diese Diskrepanz noch eingehend behandelt.

Wird der Abnahmewinkel α verändert, so ergibt sich eine gegenüber Abb. 19 stark veränderte Bandenform. Die untere Hälfte der Abb. 20 zeigt als Ergebnis zweier Einzelmessungen das Spektrum von einkristallinem Graphit, aufgenommen mit dem selben Präparat, jedoch mit einem Abnahmewinkel von 60° , entsprechend einem Winkel zwischen der c-Achse und $\vec{k}$ von 30° .

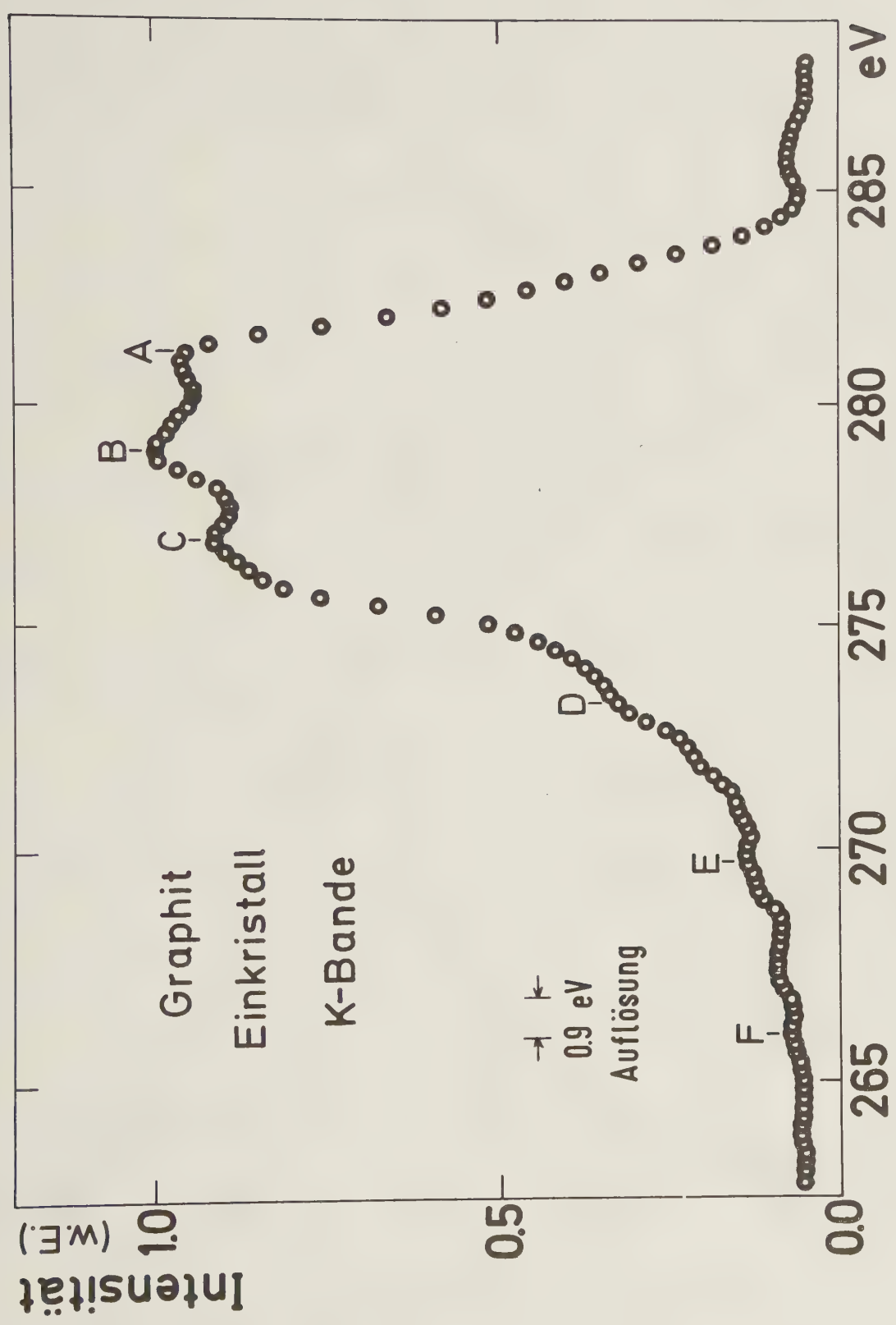


Abb. 19: K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit, aufgenommen bei einem Abnahmewinkel von 10°

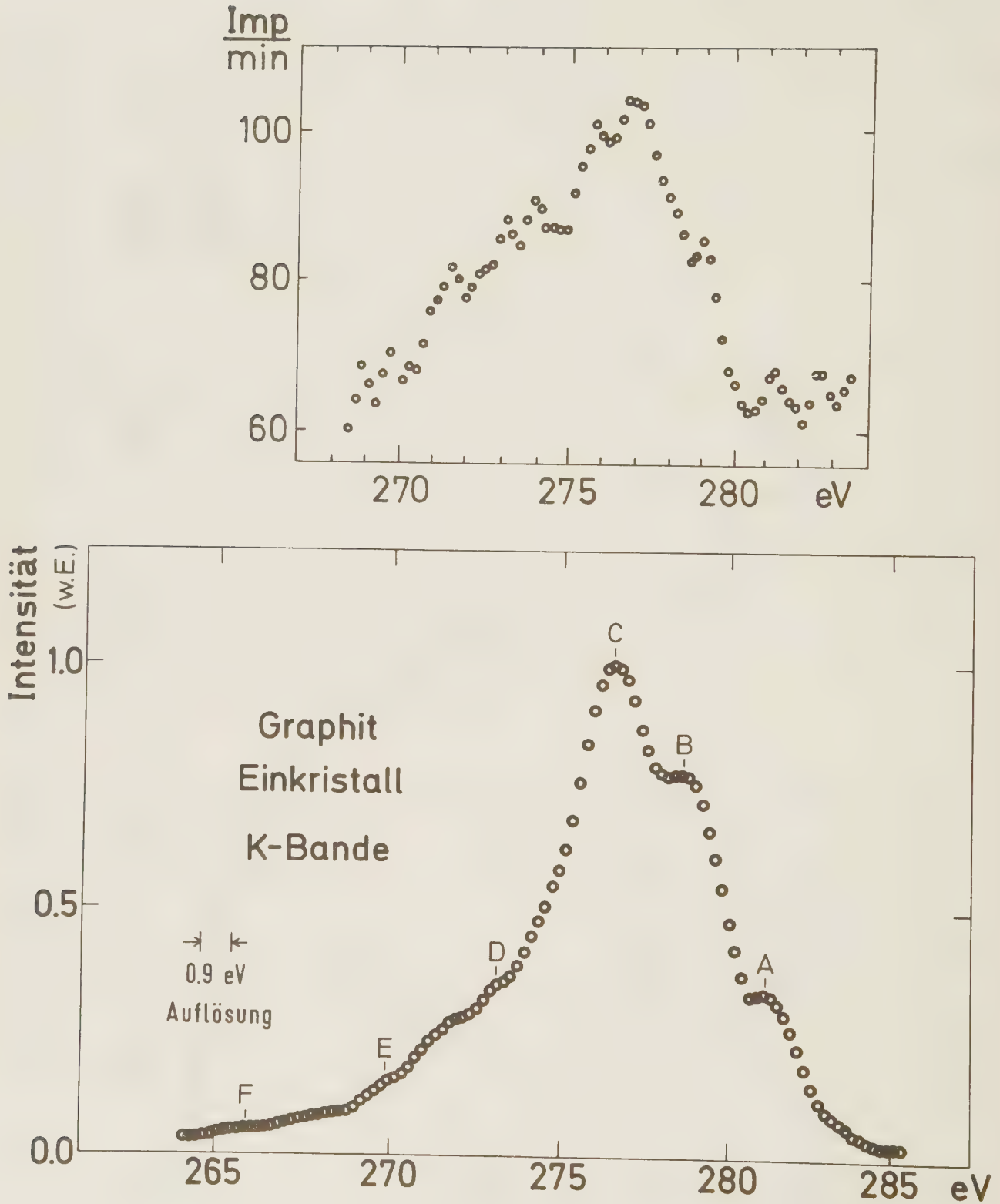


Abb. 20: K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit, aufgenommen unter einem Abnahmewinkel von 60°

Oberes Bild: Ergebnis einer früheren Messung nach Ref. 5

Unteres Bild: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenes Ergebnis

Die Elektronenenergie bei dieser Messung beträgt 6,2 GeV, der Maschinenstrom 30 mA. Im Maximum der Bande wurden bei einer Gesamtmeßdauer von 6,1 Minuten pro Meßpunkt 760 Nutzimpulse gezählt, entsprechend einer Zählrate von 4,2 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis von N:U betrug im Maximum der Bande 1,5:1.

Die bei dem Abnahmewinkel $\alpha = 60^\circ$ erhaltene Bande stimmt mit der von mehreren anderen Autoren^{10,13,20,21,33} gefundenen Bandenform gut überein. Neben einem Maximum C zeigt das Spektrum zwei stark ausgeprägte Schultern A und B mit einer Intensität von 33 bzw. 77 % der Maximalintensität. Die energetische Lage der Strukturen A, B und C stimmt überein mit der Lage der Maxima A, B und C der bei dem Abnahmewinkel $\alpha = 10^\circ$ erhaltenen Bande. Die Schultern D, E und F (entsprechend D, E und F in Abb. 19) sowie die Struktur bei ca. 272 eV sind aufgrund des großen statistischen Fehlers, verursacht durch die hohe Elektronenenergie und die bei einem Abnahmewinkel von 60° kleine, vom Spektrometer erfaßte wirksame Probenoberfläche, nicht gesichert.

Um hier wieder die verbesserte Zählstatistik zu zeigen, ist in der oberen Hälfte von Abb. 20 das Ergebnis einer früheren Messung an einkristallinem Graphit wiedergegeben. Auch diese Kurve wurde zur Glättung über je drei Folgepunkte gemittelt. Wie der Vergleich zeigt, ist die Schulter bei ca. 279 eV noch schwach angedeutet, wogegen die bei ca. 281 eV bereits vom hohen Untergrund überdeckt wird.

c) Polykristalliner Graphit

Als Präparat diente ein aus einem zylindrischen Stück Spektralkohle⁺⁾ höchster Reinheit (99,9 %) herausgeschnittenes 2 mm dickes und 38 x 15 mm² großes Plättchen. Die Oberfläche der Probe wurde mit Schleifleinen geebnet und anschließend poliert.

+) Hersteller: Ringsdorff-Werke GmbH, Bad Godesberg

Nach Auskunft der Herstellerfirma besteht das untersuchte Präparat aus mit einem Kunstharzbinder vermischten Petrolkoks, der bei ca. 3000°C gesintert wurde. Bei diesem Verfahren werden alle Kohlenwasserstoffverbindungen ausgetrieben, und es bildet sich eine polykristalline Graphitstruktur mit adsorbierten Restgasen. Wie eine Spektralanalyse zeigt, ist die Substanz frei von metallischen Verunreinigungen.

Bei Elektronenenergien von 2,99 GeV und 5,04 GeV und Maschinenströmen von 21 bzw. 30 mA wurden je zwei Kurven aufgenommen und anschließend addiert. Im Maximum der Bande konnten während einer Gesamtmeßzeit von 7,7 Minuten pro Meßpunkt 2910 Nutzimpulse gezählt werden, was einer mittleren Zählrate von 15,1 Impulsen pro Minute und mA entspricht. Für N:U ergab sich im Bandenmaximum ein Verhältnis von 10,2:1. Der Abnahmewinkel betrug 10° .

Abb. 21 zeigt das Ergebnis: die erhaltene Bande des polykristallinen Graphits ist nahezu identisch mit der beim gleichen Abnahmewinkel erhaltenen K-Bande des Graphit-Einkristalls. Die Strukturen A bis D stimmen bezüglich ihrer energetischen Lage mit den Strukturen in Abb. 19 überein, sind jedoch insgesamt etwas breiter. Die Schulter E ist gegenüber derselben Schulter beim Einkristall um 0,3 eV zu höheren Energien hin verschoben.

Stellt man den Abnahmewinkel α auf 60° ein, so ergibt sich für das Spektrum von polykristallinem Graphit die gleiche Bande wie bei einkristallinem Graphit bei gleich großem Abnahmewinkel (Abb. 20, Seite 49). Das Spektrum wird daher nicht nochmals gesondert abgebildet.

In polykristallinem Graphit weisen die kristallographischen c-Achsen der Kristalle keine Vorzugsrichtung auf, sie sind vielmehr regellos über alle Richtungen verteilt. Demnach erwartet man ein gegenüber einkristallinem Graphit verändertes, über alle Kristallrichtungen gemitteltes Spektrum.

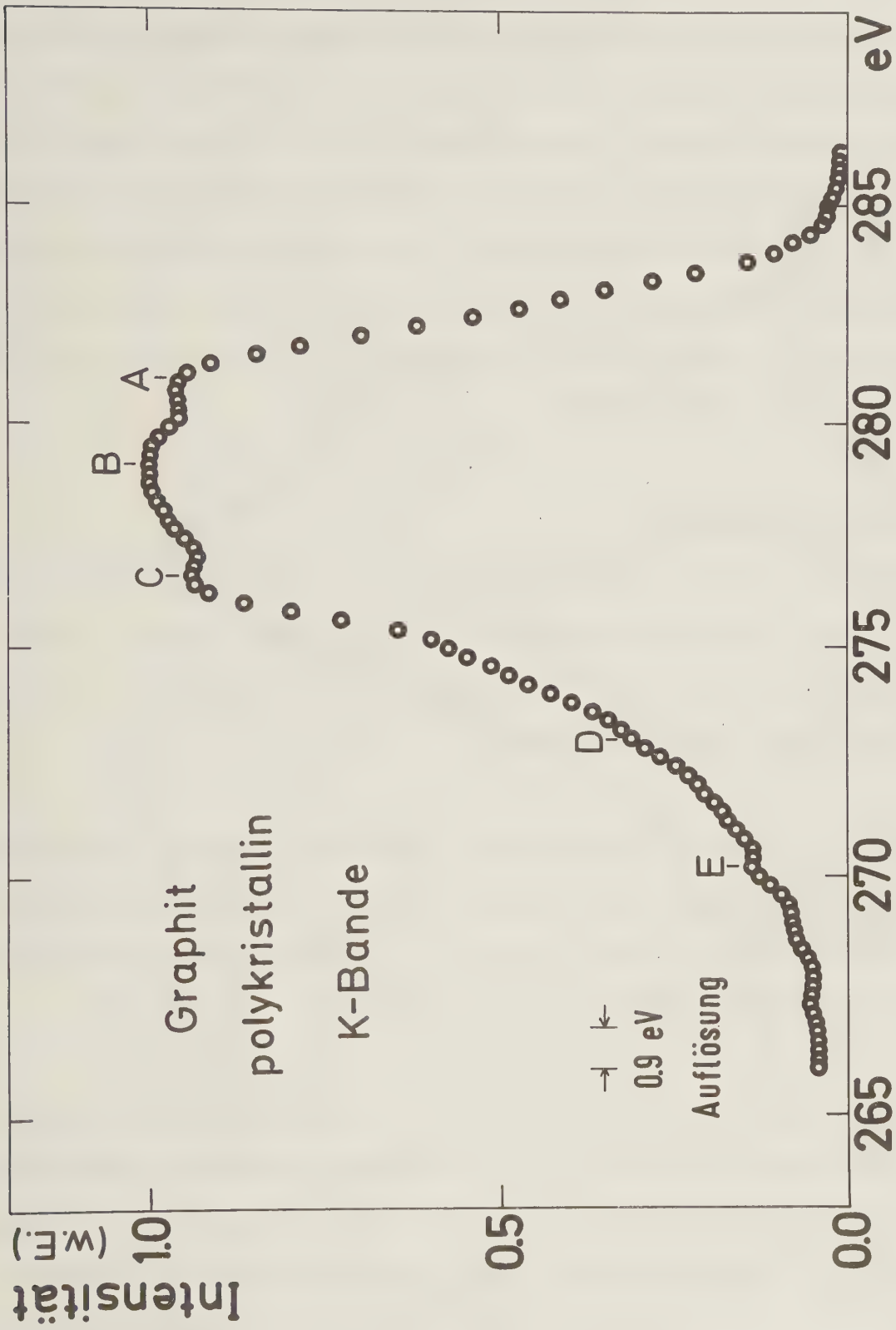


Abb. 21: K-Emissionsbande von polykristallinem Graphit, aufgenommen bei einem Abnahmewinkel von 10°

Die gefundene Winkelabhängigkeit des Spektrums von polykristallinem Graphit ist daher zunächst erstaunlich, findet jedoch eine einfache Erklärung. Bei der Herstellung der ebenen Präparatoberfläche werden durch den Poliervorgang die zunächst ungeordneten Kristallbereiche durch mechanische Kräfte so ausgerichtet, daß die Gitterebenen wegen der zwischen ihnen bestehenden schwachen Bindungen ungefähr parallel zur Polierebene zu liegen kommen. Dadurch entsteht in den oberflächennahen Bereichen eine dem einkristallinen Graphit sehr ähnliche Struktur, woraus sich die gleiche Form der Banden und zum anderen das gleiche Verhalten bei einer Änderung des Abnahmewinkels erklärt.

d) Aufgedampfter Kohlenstoff

Wird Kohlenstoff verdampft, so bildet der an kalten Flächen sich niederschlagende Dampf eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff. Es schien von Interesse, die K-Emissionsbande dieser Substanz zu untersuchen und den Ergebnissen an ein- und polykristallinem Graphit gegenüberzustellen.

Als Probe für die Messungen diente eine ca. $3900 \text{ \AA}$ dicke, auf einen Kupferträger aufgedampfte Schicht Spektralkohle höchster Reinheit. Die Präparation erfolgte in einer Aufdampfanlage⁺⁾ bei einem Druck von ca. 10^{-6} Torr, wobei die Kohlepille mit einer Elektronenkanone aufgeheizt und verdampft wurde.

Bei Elektronenenergien von 3,0 und 4,25 GeV und Maschinenströmen von 8 und 13,5 mA wurden bei einem Abnahmewinkel von 5° drei Meßkurven aufgenommen und anschließend addiert. Im Maximum der Bande konnten während einer Gesamtmeßzeit von 9 Minuten pro Meßpunkt 335 Nutzimpulse gezählt werden, entsprechend einer Zählrate von 3,8 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis N:U, gemittelt über die drei Kurven, betrug im Bandenmaximum 13:1.

⁺⁾ Typ: VE-401 Hersteller: Firma Vacuum Electronics Corp., New York

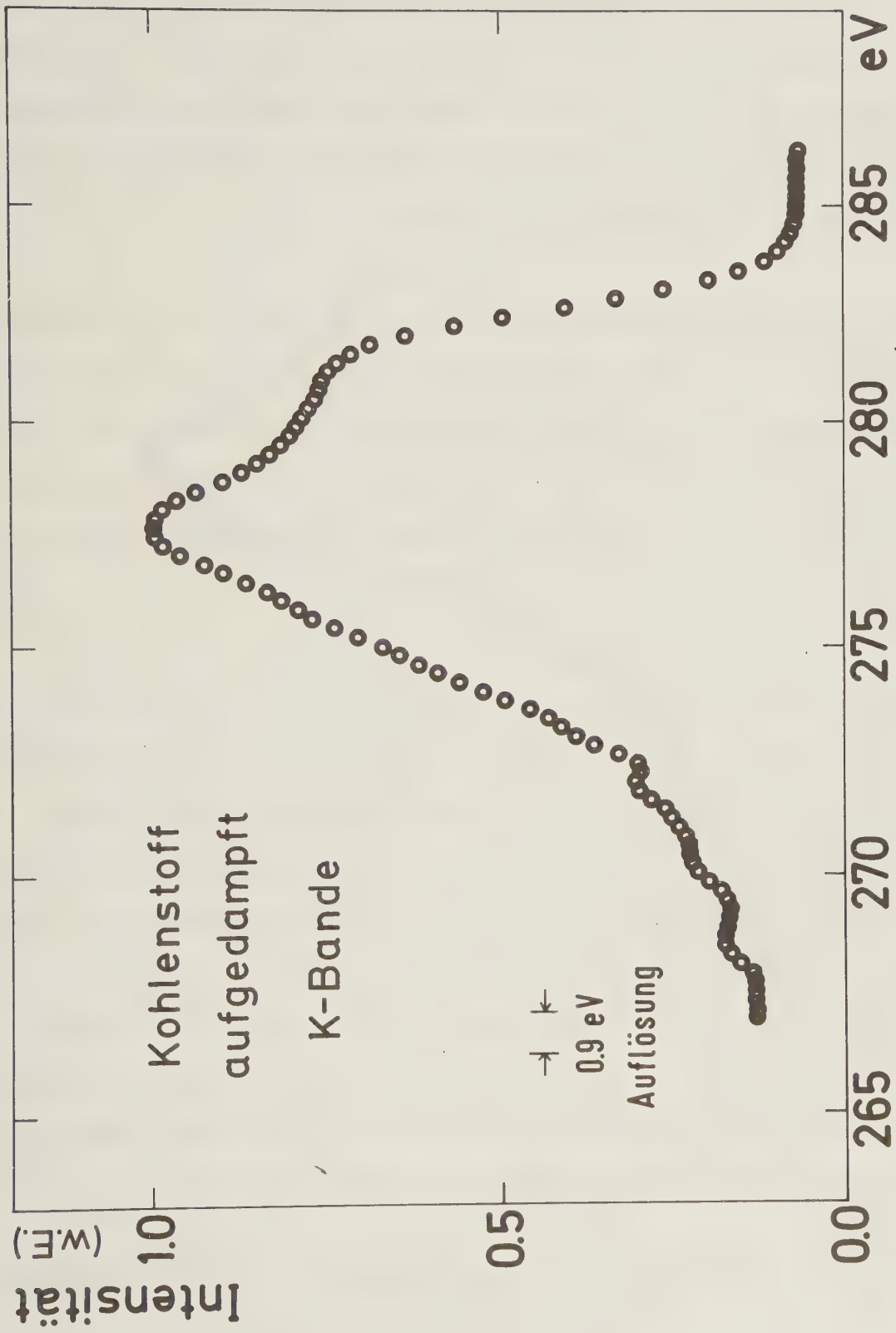


Abb. 22: K-Emissionsbande von aufgedampftem Kohlenstoff

Wie Abb. 22 zeigt, unterscheidet sich die K-Bande von aufgedampftem Kohlenstoff wesentlich von denjenigen für einkristallinen und polykristallinen Graphit. Vom Einsatz bei ungefähr 284,5 eV steigt die Bande zunächst steil an zu einer ausgeprägten Schulter bei 281 eV, die auf einer Höhe von 80 % der Höhe des Maximums liegt, und dann flacher werdend zum Maximum bei 277,7 eV. Von dort fällt die Intensität gleichmäßig zur niederenergetischen Seite ab.

Da die Kurve ab 272,8 eV zur niederenergetischen Seite hin nur noch das Ergebnis einer Meßkurve zeigt (bei 272,8 eV insgesamt 65 Nutzimpulse, 20 Impulse Untergrund) ist die Bande ab hier mit einem großen statistischen Fehler behaftet (ca. 17 %), so daß nicht entschieden werden kann, ob die Strukturen bei 272 eV, 270 eV und 268,6 eV reell sind, oder auf statistische Schwankungen zurückgeführt werden müssen.

e) Ruß

Ruße stellen ein äußerst heterogen zusammengesetztes Produkt dar und bestehen nach Winkler³⁶ aus einem Gemisch verschiedener struktureller Anordnungen von Kohlenstoffatomen. Im wesentlichen bestehen sie aus kleinen Graphitkristallen oder aus winzigen Kristalliten graphitähnlicher, parallel gelagerter Schichten ohne gegenseitige kristallographische Orientierung, eingebettet in einer Zwischenmasse von amorphem Kohlenstoff. Untersuchungen von Franklin³⁷ an einem speziellen Ruß haben gezeigt, daß ca. 65 % in Form graphitähnlicher, perfekt gebauter Schichten vorliegen, von denen wiederum ca. 55 % paarweise parallel angeordnet sind, wogegen der Rest keine gegenseitige Orientierung mehr aufweist. Die übrigen 35 % des Rußes lassen nicht einmal eine zweidimensionale Ordnung erkennen, sie sind daher amorph.

Zur Herstellung des Präparats wurde reines Vorpumpenöl⁺⁾ mit Hilfe eines Doctes verbrannt und der entstehende Ruß auf einem Glasträger aufgefangen. Die Dicke der Rußschicht auf dem Objektträger betrug ca. 0,5 mm.

+) Duo Seal Pump oil; Hersteller: Sargent Welch Scientific Com., Ill., USA

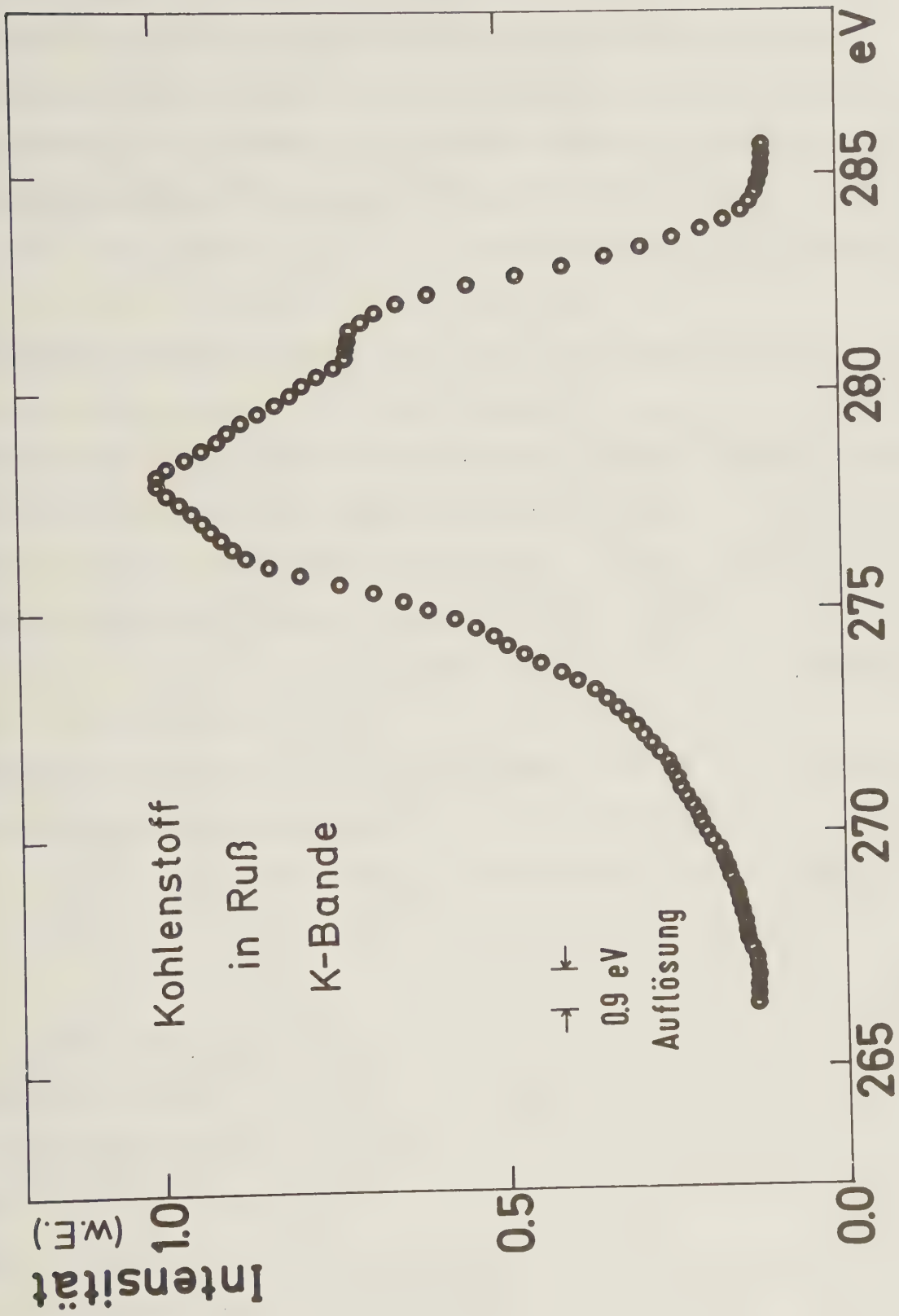


Abb. 23: K-Emissionsbande von Ruß

Die Aufnahme der K-Emissionsbande erfolgte bei einer Elektronenenergie von 4,99 GeV und einem mittleren Maschinenstrom von 27,5 mA. Im Maximum der aus drei überlagerten Einzelmessungen bestehenden Bande wurden bei einer Gesamtmeßdauer von 6,75 Minuten pro Meßpunkt 1775 Nutzpulse gezählt, entsprechend einer Zählrate von 6,3 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis von Nutzpulsen zu Untergrund betrug im Bandenmaximum 7,5:1.

Die für Ruß erhaltene K-Bande (Abb. 23) zeigt grundsätzlich denselben Verlauf wie bei aufgedampftem Kohlenstoff und kann mit dem in Abb. 22 dargestellten Spektrum weitgehend zur Deckung gebracht werden. Die Schulter bei 281,3 eV ist schärfer ausgebildet und liegt auf 68 % der Höhe des Maximums. Der Anstieg zum Maximum bei 278,1 eV ist gradlinig. Auf der niederenergetischen Seite besitzt die Bande bei 276,4 eV einen kleinen Knick. Im flachen Auslauf der Bande zeigt das Spektrum keine weiteren Strukturen.

In ihrem Gesamtverlauf und in der energetischen Lage der Strukturen stimmen die bei aufgedampftem und aufgerußtem Kohlenstoff gefundenen Emissionsspektren gut mit den Ergebnissen von Fischer und Baun¹⁷ und Wiech³³ überein.

f) Kalkspat (CaCO_3)

Die K-Emissionsbanden von Kohlenstoff in den Karbonaten CaCO_3 , MgCO_3 und BaCO_3 wurden bisher nur von Siegbahn und Magnusson¹⁰ in primärer Anregung aufgenommen. Dabei stellten die Autoren einen starken Wechsel der relativen Intensitäten innerhalb der Spektren fest, der auch bei ein und derselben Verbindung bisweilen gefunden wurde, so daß die Messungen nicht immer reproduzierbar waren. Dies scheint nach Ansicht der Autoren darauf hinzudeuten, daß diese Intensitätsvariationen von einer chemischen Veränderung der Probensubstanz durch das Elektronenbombardement herrühren. Aus diesem Grunde sollte versucht werden, die K-Emissionsbande von Ca in Fluoreszenz anzuregen.

Als Präparat diente ein Kalkspat-Einkristall mit einer Dicke von 8 mm und einer glatten $24 \times 9,5 \text{ mm}^2$ großen Oberfläche. Bei Elektronenenergien von 5,49 und 6,5 GeV und einem Maschinenstrom von 33 mA wurden drei Meßkurven aufgenommen. Im Maximum der Bande wurden bei einer Gesamtmeßdauer von 14,6 Minuten pro Meßpunkt 1460 Nutzpulse gezählt, entsprechend einer Zählrate von 3 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis von N:U betrug im Bandenmaximum 1,4:1. Die Probe zeigte nach einer Bestrahlungsdauer von rund 15 Stunden bis auf eine leicht bräunliche Verfärbung keinerlei Merkmale einer chemischen Veränderung.

Abb. 24 zeigt das Ergebnis der Überlagerung der drei Meßreihen. In ihrem mittleren Teil besitzt die Bande eine fast linienhafte Struktur mit einem Maximum bei 278,9 eV. Die Halbwertsbreite beträgt 2,3 eV. Auf der hochenergetischen Seite des Maximums zeigt die Bande zwei dicht beieinander liegende Einsattelungen bei 282,2 und 283,1 eV. Aufgrund des Auflösungsvermögens und des statistischen Fehlers liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um eine einzige ausgedehnte Schulter bei ca. 282,8 eV handelt. Auf der niederenergetischen Seite des Maximums besitzt die Bande eine weitere Schulter bei 276,3 eV. Die Struktur bei ca. 274,5 eV ist aufgrund des an dieser Stelle schon großen statistischen Fehlers nicht gesichert. Der Einsatz der Bande beginnt auf der kurzwelligen Seite bei etwa 284,5 eV.

Wie sich bei der Untersuchung von K β -Banden gezeigt hat, findet man ähnlich schmale K-Spektren wenn, wie bei CaCO_3 , das zu untersuchende Atom von mehreren Sauerstoffatomen umgeben ist. So besitzt z.B. die P K β -Bande von Na_3PO_4 ³⁸ als auch die S K β -Bande von K_2SO_4 und Na_2SO_4 ³⁹ eine nahezu linienhafte Struktur.

In ihrem generellen Verlauf stimmt die Bande des Kohlenstoffs in Kalkspat im Energiebereich von ca. 275 bis 282 eV gut mit dem von Siegbahn und Magnusson erhaltenen Spektrum überein, wobei die in diesem Bereich auftretenden Strukturen bei Siegbahn

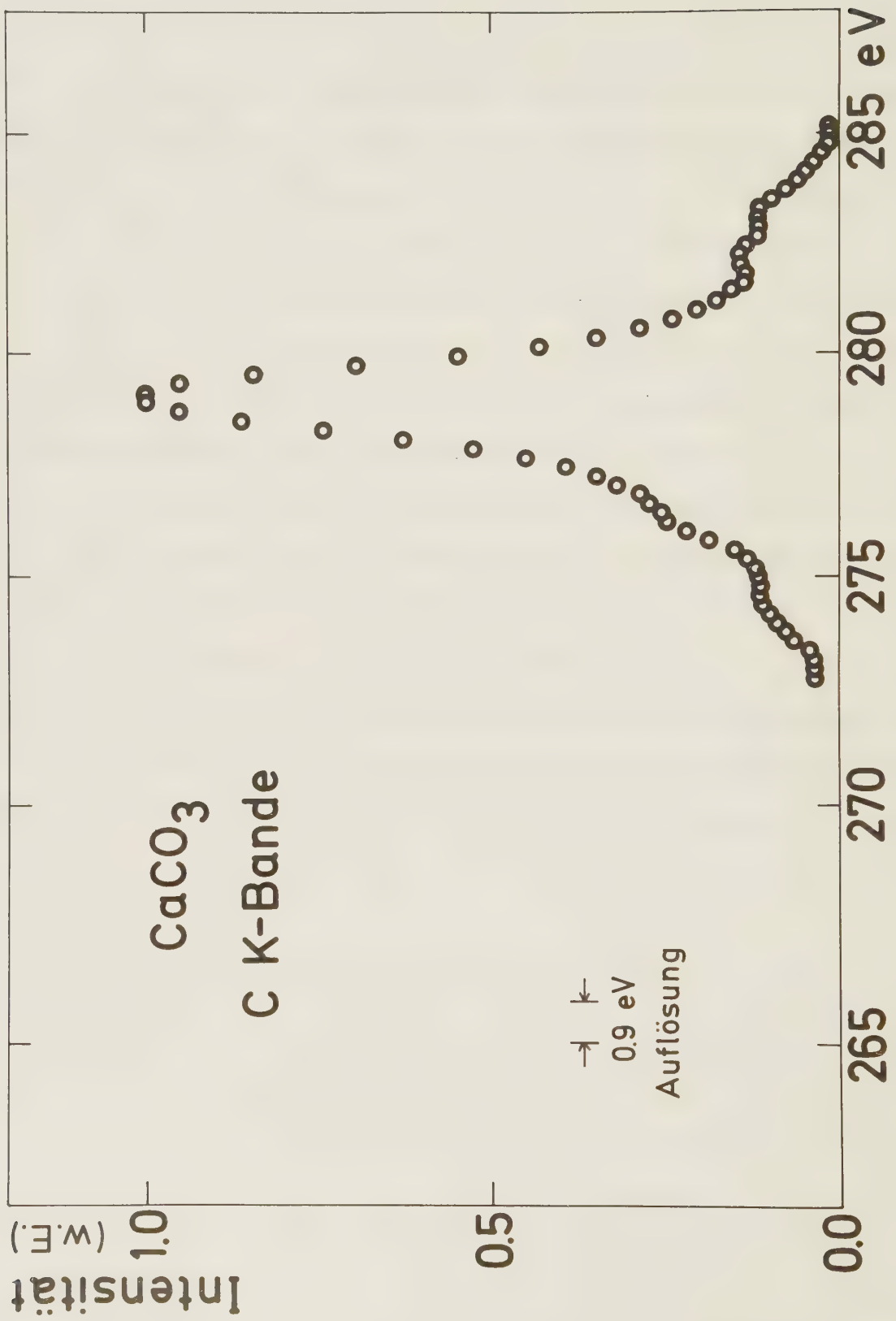


Abb. 24: C 1s-Emissionsbande von Kalkspat

und Magnusson um ca. 0,7 eV zu höheren Energien verschoben sind. Oberhalb ca. 282 eV fällt die Intensität der Bande bei den eigenen Messungen bis 285 eV über eine Schulter bei ca. 283 eV stetig auf Null ab, wohingegen bei Siegbahn und Magnusson das Spektrum bei 283,6 und 287 eV zwei weitere sekundäre Maxima bei ca. 77 % der Maximalintensität zeigt und erst von da ab über eine Schulter bei ca. 290 eV auf Null abfällt.

Diese starken Unterschiede in der Form der primär angeregten C K-Bande von CaCO_3 oberhalb 282 eV zu den eigenen Messungen erhärten die eingangs geäußerte Vermutung, daß Kalkspat durch das Elektronenbombardement zumindest teilweise chemisch verändert wird.

3. Die K-Emissionsbande des Sauerstoffs

Zum Beweis dafür, daß auch in einem anderen Wellenlängenbereich der ultraweichen Röntgenstrahlen die Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren zu guten Ergebnissen führt, wurde die O K-Bande untersucht.

Bei den vorangegangenen Aufnahmen der C K-Emissionsbande hatte sich gezeigt, daß die statistischen Schwankungen an den Bandenausläufern aufgrund der niedrigen Zählraten teilweise noch groß sind. Die Untersuchung eines Elementes mit einer größeren Fluoreszenzausbeute ließ daher eine bessere Statistik erwarten.

Das Element Sauerstoff wurde gewählt, da hier die Fluoreszenzausbeute - experimenteller Wert nach Crone⁴⁰: $2,2 \times 10^{-3}$ - ungefähr 2,5 mal so groß ist wie bei Kohlenstoff. Außerdem liefert die Synchrotronstrahlung im Wellenlängenbereich um 23,6 Å rund dreimal mehr Photonen/sec als im Wellenlängenbereich um 44,8 Å.

Es wurde versucht, die K-Emissionsbande von Sauerstoff in den Verbindungen Kalkspat (CaCO_3) und Lithiumnitrat (LiNO_3) aufzunehmen. Lithiumnitrat war besonders inter-

essant, da alle Nitrate bei primärer Anregung schnell zerstört werden und somit nur mit Hilfe der Fluoreszenzanregung untersucht werden können.

a) Kalkspat (CaCO_3)

Zur Aufnahme des O K-Spektrums in Kalkspat diente der schon zur Registrierung der C K-Bande verwendete CaCO_3 -Einkristall. Bei einer Elektronenenergie von 5,48 GeV und einem Maschinenstrom von 32 mA wurden zwei Kurven aufgenommen und addiert. Im Bandenmaximum ergaben sich nach einer Gesamtmeßzeit von 5,1 Minuten pro Meßpunkt 5460 Nutzimpulse entsprechend einer Zählrate von 33,5 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis N:U betrug im Maximum der Bande 7:1. Eintritts- und Austrittsspalt des Spektrometers hatten eine Breite von 60 μm , entsprechend einer Wellenlängenauflösung von $d\lambda = 0,15 \text{ \AA}$ bzw. einer Energieauflösung $dE = 3,3 \text{ eV}$.

In Abb. 25 ist das erhaltene Spektrum dargestellt. Das Maximum der Bande liegt bei 525,1 eV, die unkorrigierte Halbwertsbreite beträgt ca. 5,1 eV. Auf der niederenergetischen Seite besitzt die Bande eine schwach ausgebildete Schulter bei ca. 520 eV.

Unter der Annahme, daß die Fensterfunktion des Spektrometers durch eine Gaußfunktion der Halbwertsbreite 3,3 eV beschrieben werden kann, läßt sich die wahre Halbwertsbreite der Sauerstoff K-Bande mit einer von Dannhäuser und Wiech⁴¹ aufgestellten Formel näherungsweise berechnen; es ergibt sich ein Wert von 2,9 eV. Da Dannhäuser und Wiech angeben, daß für ein Verhältnis von $f/w > 0,5$ (f = HWB der Fensterkurve, w = wahre HWB) der Fehler bei der Berechnung von w stark zunimmt, im vorliegenden Fall aber $f/w \approx 1,15$ beträgt, ist der Wert von 2,9 eV für die wahre Halbwertsbreite der Bande vermutlich zu klein.

Die hohe Intensität im Maximum der Bande von rund 34 Impulsen pro Minute und mA erlaubt es, künftige Messungen am Sauerstoff mit einer Energieauflösung $dE < 1 \text{ eV}$ durchzuführen. Das ist von besonderem Interesse, da bei einer Reihe von Oxiden

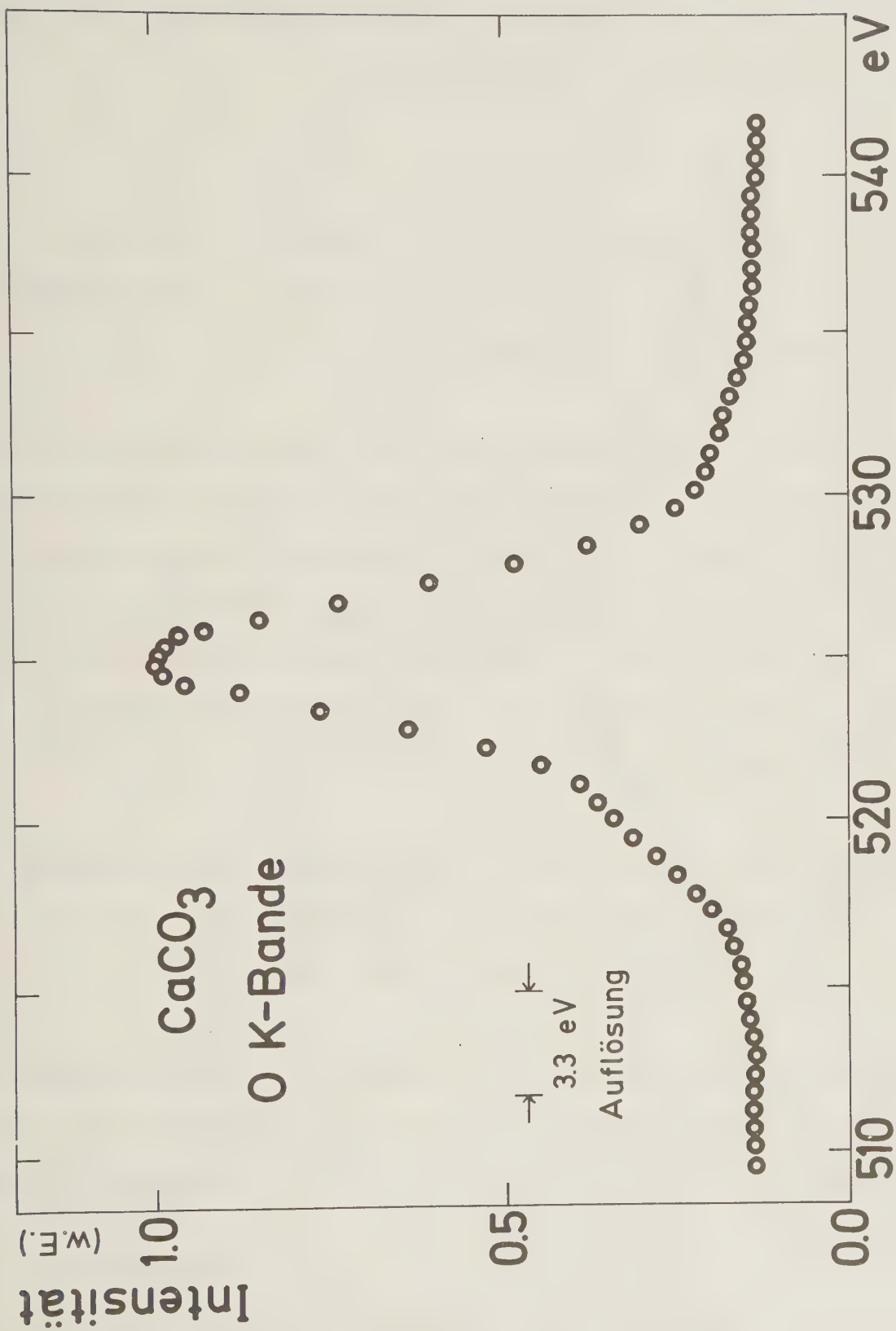


Abb. 25: K-Emissionsbande von Sauerstoff in Kalkspat

zwar der metallische bzw. nichtmetallische Partner im Oxid, nicht aber der Sauerstoff untersucht werden konnte. Indessen ist die Untersuchung beider Partner zur Bestimmung der Elektronenstruktur unumgänglich.

b) Lithiumnitrat (LiNO_3)

Als Probe für die Untersuchung des K-Spektrums von Sauerstoff in LiNO_3 diente eine 2 mm dicke aus pulverförmigem Lithiumnitrat gepreßte Scheibe mit einem Durchmesser von 25 mm. Das Präparat hatte einen Reinheitsgrad von 99,6 %.

Das Spektrum wurde bei einer Elektronenenergie von 6,5 GeV und einem Maschinenstrom von 26 mA aufgenommen. Im Bandenmaximum konnten nach einer Meßzeit von 3 Minuten pro Meßpunkt 858 Nutzimpulse gezählt werden, entsprechend einer Zählrate von 11 Impulsen pro Minute und mA. Das Verhältnis von N:U betrug im Maximum 3,8:1. Zur Erhöhung der Auflösung wurden der Ein- und Austrittsspalt des Spektrometers auf eine Breite von 30 μm zugezogen, entsprechend einer Wellenlängenauflösung $d\lambda = 0,075 \text{ \AA}$ bzw. einer Energieauflösung $dE = 1,6 \text{ eV}$.

Die in Abb. 26 dargestellte Bande ist eine Einzelmessung. Das Spektrum besitzt ein nahezu linienhaftes Maximum bei ca. 526 eV mit einer leichten Asymmetrie auf der niederenergetischen Seite und einer schwachen Erhebung bei ca. 521,2 eV.

Die unkorrigierte Halbwertsbreite der Bande beträgt 4,6 eV, woraus sich mit Hilfe der bereits erwähnten Näherungsformel eine wahre Halbwertsbreite von 3,9 eV ergibt. Da im vorliegenden Fall $f/w \approx 0,4$ ist, beträgt der Fehler der Näherung nach Angabe von Dannhäuser und Wiech weniger als 1 %.

Vergleicht man die O K-Emissionsbande von Kalkspat mit der von Lithiumnitrat, so zeigt sich, daß die beiden Banden in ihrem generellen Verlauf gut übereinstimmen, wobei das Maximum der Bande bei LiNO_3 um 1 eV zu höheren Energien gegenüber CaCO_3

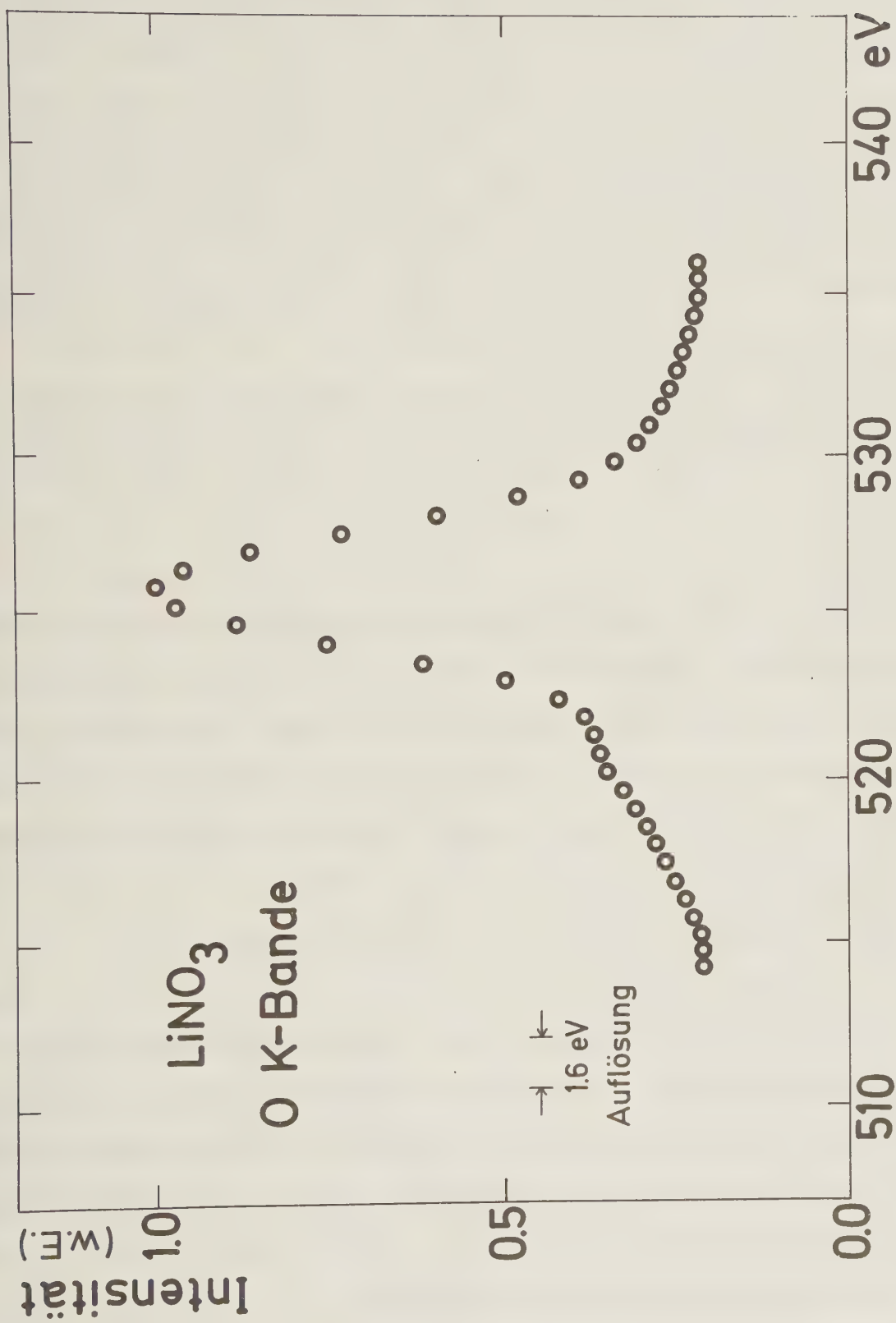


Abb. 26: K-Emissionsbande von Sauerstoff in Lithiumnitrat

verschoben ist. Auch die Erhebung auf der niederenergetischen Bandenseite ist bei LiNO_3 etwas stärker ausgeprägt und um ca. 1 eV zu höheren Energien verschoben.

Diese Ähnlichkeit der Banden erklärt sich aus der Gleichheit der Kristallklasse (Kristallklasse $\bar{3}m$)⁴² von CaCO_3 und LiNO_3 . Das Kristallgitter kann als ein in Richtung der Raumdiagonalen gestauchtes NaCl-Gitter aufgefaßt werden, wobei die drei Sauerstoffatome in der NO_3^- - bzw. CO_3^- -Gruppe in einer Ebene mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom als Zentrum angeordnet sind. Die Verschiebung der Bandenstrukturen bei LiNO_3 um ca. 1 eV zu höheren Energien ist möglicherweise auf die größere Elektronegativität des N-Atoms gegenüber dem C-Atom zurückzuführen.

4. Diskussion

Zusammenfassend ergibt sich, daß ein deutlicher Fortschritt bezüglich einer guten Zählstatistik und einer verbesserten Auflösung der Banden unverkennbar ist. So gelang es, die Nutzimpulszählraten bis um den Faktor 10 zu steigern und die Intensität des Streuuntergrundes soweit zu senken, daß jetzt im Mittel nur noch 0,5 Streuimpulse pro Minute und mA gezählt werden. Das führte schließlich auch dazu, daß sich das Verhältnis N:U, das z.B. bei Diamant zunächst 1:4 betrug, auf Werte von 2:1 bis 28:1 verbesserte.

Die Emissionsbanden, die ursprünglich nur hinsichtlich ihrer allgemeinen Form und ihrer energetischen Lage mit primär angeregten Banden verglichen werden konnten, lassen nunmehr klar die wesentlichen Strukturdetails erkennen. Generell betrachtet sind die bei günstigsten Experimentierbedingungen, wie z.B. hoher Maschinenstrom und niedrige Elektronenenergie, in Fluoreszenz erregten Banden in ihrer Qualität durchaus mit primär angeregten Spektren vergleichbar.

Ein weiterer Fortschritt ist zu erwarten, wenn zu Beginn des Jahres 1974 der Speicherring auf dem Gelände des Deutschen Elektronen-Synchrotrons in Betrieb genommen wird. Mit dieser Maschine steht eine Synchrotronstrahlungsquelle zur Verfügung, deren Intensität in der Endausbaustufe um den Faktor 10^3 größer sein wird als die des gegenwärtig als Quelle benutzten Synchrotrons. Ferner wird der Intensitätsverlauf über die Lebensdauer der Elektronen im Speicherring, die sich auf eine Zeit von bis zu drei Stunden erstrecken soll, völlig glatt sein.

Das hat zur Folge, daß die Intensität der Banden stark ansteigt, so daß das hohe Auflösungsvermögen des Spektrometers noch besser ausgenutzt werden kann. Zudem wird die Zählstatistik eine wesentliche Verbesserung erfahren, da kurzfristige Intensitätsschwankungen, die vom Referenzsystem nicht immer ganz kompensiert werden, bei einem Speicherring nicht auftreten. Dadurch wird auch eine genaue Bestimmung der Feinstruktur in den Ausläufern der Banden sowie die Aufnahme intensitätsschwacher Satelliten ermöglicht. Zusätzlich kann mit einer für die Aufnahme der Banden drastisch verkürzten Meßzeit gerechnet werden, was für Experimente von Bedeutung ist, die auf reine Präparatoberflächen angewiesen sind.

Wie sich bei der Anregung der O K-Emissionsbande von Lithiumnitrat gezeigt hat, liegt der wesentliche Vorteil der Sekundäranregung darin, daß vor allem Substanzen untersucht werden können, die bei einer Primäranregung durch das Elektronenbombardement relativ schnell zerstört würden. Dies sind insbesondere nahezu alle Stoffe aus dem Bereich der organischen Verbindungen, aber auch anorganische Substanzen, wie z.B. Aluminiumoxid³⁴, das durch Elektronenbeschuß langsam in Aluminium übergeht.

Auch bei der bisher noch nicht durchgeführten Untersuchung verfestigter Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff und die Edelgase, würde die Fluoreszenzanregung die Experimente vereinfachen, da aufgrund der niedrigen thermischen Belastung der Präparate ein Auffrieren der Gase erleichtert bzw. eine einmal aufgedampfte Schicht wesentlich

länger vor dem Abdampfen bewahrt würde.

Abschließend läßt sich feststellen, daß durch die Verwendung der Synchrotronstrahlung die Fluoreszenzanregung nun auch im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen an Bedeutung gewinnt.

VI. DIE ORIENTIERUNGSABHÄNGIGKEIT DER K-BANDE VON EINKRISTALLINEM GRAPHIT

1. Vorbemerkungen

Bei Kristallen niedriger Symmetrie können entartete Energieniveaus im Kristallfeld aufspalten. Wie eine Reihe von Experimenten gezeigt hat, kann bei der Untersuchung dieser Substanzen eine Abhängigkeit der Spektren von der Orientierung des Kristalls auftreten.

So war es z.B. möglich, bei der Bestimmung der optischen Konstanten aus Reflexionsmessungen mit polarisiertem Licht an Graphit-Einkristallen⁴³, je nach Orientierung des Polarisationsvektors relativ zur c-Achse des Kristalls, verschiedene Elektronenübergänge zu beobachten. Desgleichen wurde bei Absorptionsmessungen an anisotropen Kristallen mit linear polarisiertem Röntgenlicht⁴⁴⁻⁴⁶ eine Richtungsabhängigkeit der Spektren gefunden. Den Nachweis, daß auch Emissionsbanden eine Orientierungsabhängigkeit aufweisen können, erbrachten Brümmer et al.⁴⁷ bei der Untersuchung der Eisen $K\beta_1$ -Linie von Fe_2O_3 und $FeCO_3$.

Aufgrund ihrer Orientierungsabhängigkeit besitzen diese Spektren einen weit höheren Informationsgehalt als die in der Röntgenspektroskopie vorwiegend untersuchten Spektren polykristalliner Substanzen. Folglich lassen sich aus Ersteren zusätzliche Hinweise auf die Elektronenstruktur der anisotropen Kristalle gewinnen.

2. Experimentelle Ergebnisse

Von besonderem Interesse erschien die Untersuchung der K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit, da bei diesem sehr anisotropen Kristall eine starke Abhängigkeit der Bandenform von der Orientierung des Kristallgitters relativ zur Emissionsrichtung $\vec{k}$ der registrierten Strahlung zu erwarten war. Nachdem diese Vermutung zunächst von Borovskii et al.⁴⁸ experimentell in groben Zügen bestätigt werden konnte, wurden die Untersuchungen gleichzeitig und unabhängig voneinander von Brümmer und

Dräger⁴⁹ und vom Verfasser dieser Arbeit^{50,51} fortgeführt. Dabei arbeiteten Brümmer und Dräger mit Primäranregung und mit einer zu den eigenen Messungen unterschiedlichen Kristallorientierung.

a) Die Bande bei zwei verschiedenen Winkeln

Wie in Abschnitt V.2.b) bereits beschrieben, wurde die Bande zunächst bei zwei verschiedenen Abnahmewinkeln α der emittierten Strahlung von der Probenoberfläche aufgenommen. In Abb. 27 sind die bei den Winkeln $\alpha = 60^\circ$ (Kurve 1) und $\alpha = 10^\circ$ (Kurve 2) erhaltenen Banden zum besseren Vergleich untereinander gestellt.

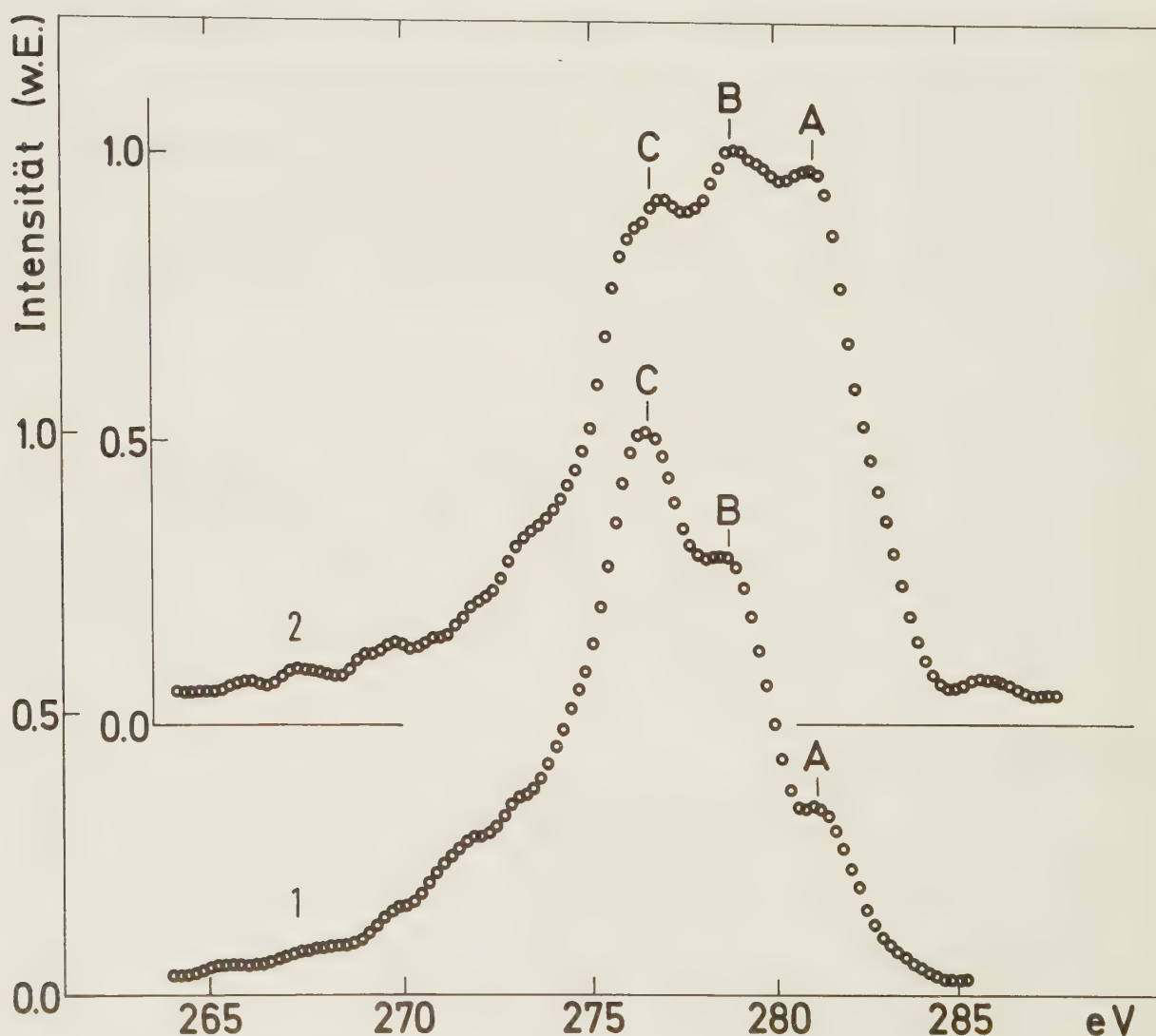


Abb. 27: Bei einem Abnahmewinkel von 60° (Kurve 1) und bei einem Abnahmewinkel von 10° (Kurve 2) erhaltene K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit

In der Lage der Strukturen A, B und C stimmen beide Banden genau überein. Das Intensitätsverhältnis A:B:C beträgt im Fall der Kurve 1 etwa 0,3:0,8:1, wohingegen bei der Kurve 2 die Strukturen mit nahezu gleicher Intensität auftreten.

Im folgenden Abschnitt wird die Variation der Intensitätsverhältnisse der drei Strukturen A, B und C bei einer schrittweisen Änderung des Abnahmewinkels näher untersucht.

b) Die Bandenform als Funktion des Abnahmewinkels

Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 3,0 GeV und Maschinenströmen von 10 bis 13 mA durchgeführt. Der Abnahmewinkel der Strahlung von der Probe wurde in den Grenzen von 0 bis 80° in Schritten zu je 5° verändert. Bei jeder Winkelstellung wurde die Höhe des Streuuntergrundes außerhalb der Bande bei ca. 286 eV und die Intensität jeweils bei der Energie der drei Maxima A, B und C gemessen.

Da sich auch die Zählraten im Referenzkanal in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der Verbindungslinie Präparat - Referenzmultiplier und der c-Achse des Kristalls ändern, wurde die Meßzeit pro Meßpunkt mit einer Uhr kontrolliert und der während dieser Zeit gefahrene Maschinenstrom abgelesen. Bei diesem Verfahren mußte über die Stromschwankungen des Synchrotrons mit dem freien Auge gemittelt werden, so daß die Meßpunkte mit Meßfehlern sehr unterschiedlicher Größe behaftet sind. Zur Auswertung wurden die Zählraten auf gleiche Produkte aus Meßzeit und Maschinenstrom normiert.

Abb. 28a zeigt die relativen Intensitäten der drei Maxima A, B und C, normiert auf die Intensität des Maximums C. Mit wachsendem Abnahmewinkel α ändert sich das Intensitätsverhältnis der drei Maxima stetig von nahezu gleicher Intensität bei einem Abnahmewinkel von 10° bis zu einem Intensitätsverhältnis von C:B:A = 1:0,68:0,18 bei einem Abnahmewinkel von 80° .

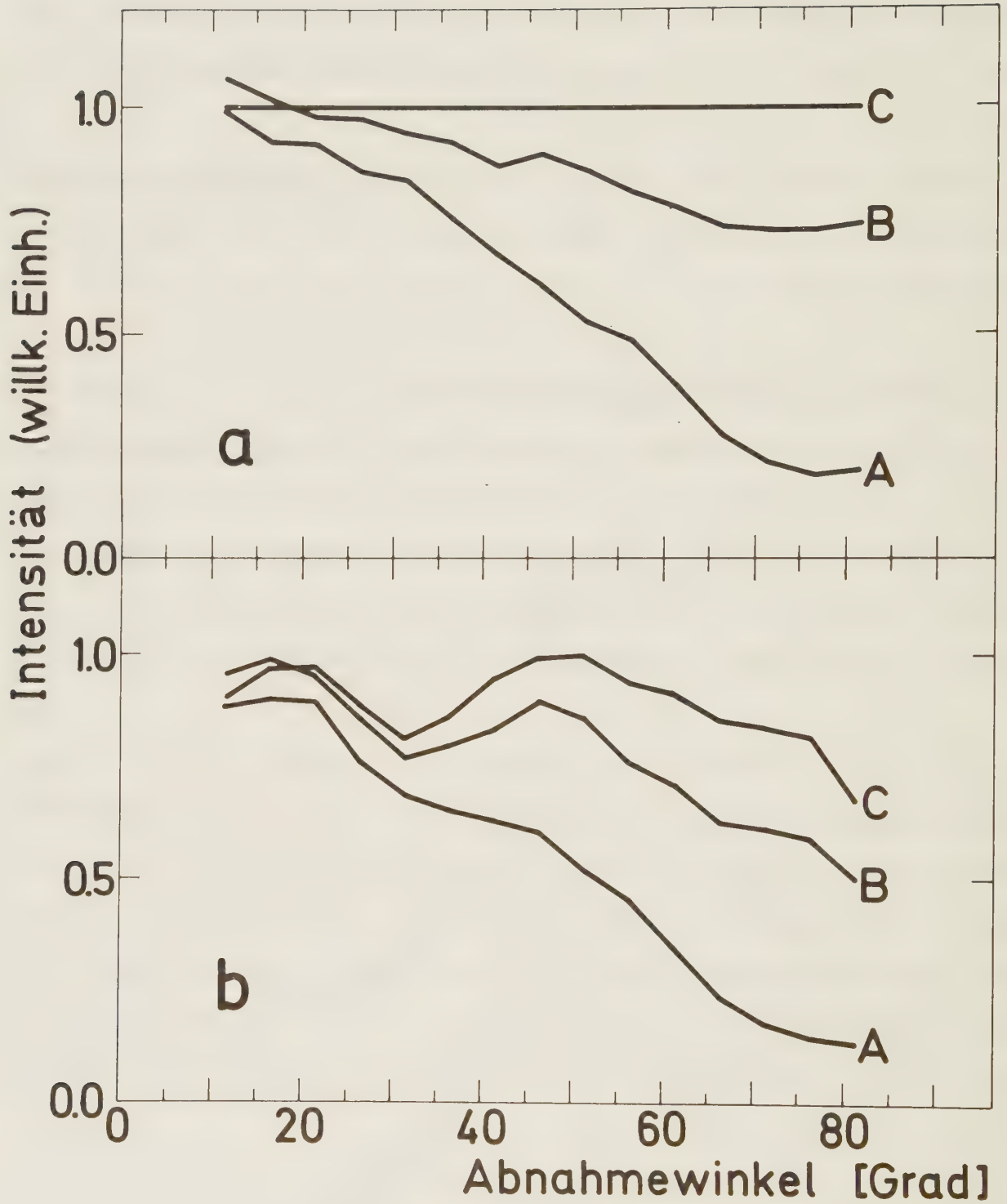


Abb. 28: Relative (a) und absolute (b) Intensität der drei Maxima A, B und C der K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit als Funktion des Abnahmewinkels

Bei der Drehung der Probe ändern sich die Größe der vom Spektrometer erfaßten Probenfläche sowie die Absorption der emittierten Strahlung im Präparat. Mit Hilfe der bereits erwähnten von Feser⁵ angegebenen Formel lassen sich diese Größen eliminieren. Damit können aus den Kurven in Abb. 29a die absoluten Intensitätsänderungen der Strukturen A, B und C als Funktion des Abnahmewinkels bestimmt werden.

Wie Abb. 28b zeigt, bleibt dabei die Intensität des Maximums C bei allen Abnahmewinkeln von 10 bis 75° innerhalb einer Schwankungsbreite von 20 % konstant, wohingegen die Intensität des Maximums B in diesem Winkelbereich auf 60 % und die des Maximums A auf 15 % der auf 1 normierten Intensität abnimmt. Die Veränderung der Bandenform ist also hauptsächlich auf die Intensitätsänderung des Maximums A und zu einem geringeren Teil auch auf die Intensitätsänderung des Maximums B zurückzuführen.

Die starke Einsattelung der drei Kurven in Abb. 28b bei einem Abnahmewinkel von 30° läßt sich nicht mehr als eine Folge großer Meßfehler diskutieren. Die Ursache hierfür muß vielmehr bei der Probe selbst und der leicht gewellten Struktur ihrer Oberfläche gesucht werden. Beim Drehen des Präparats werden vom Spektrometer teilweise verschiedene Ausschnitte der Oberfläche erfaßt, die eine unterschiedliche Intensität ergeben können. Liegt ferner in einem Flächenausschnitt gerade ein Wellenberg, so muß die hinter dieser Erhebung emittierte Strahlung zunächst den Wellenberg durchlaufen um zum Gitter zu gelangen, so daß die Selbstabsorption in diesem Probenabschnitt erhöht wird. Zusätzlich kann durch die Wellung der wahre Abnahmewinkel der Emissionsstrahlung von dem makroskopisch eingestellten verschieden sein.

Der starke Abfall der beiden oberen Kurven in Abb. 28b bei 80° ist darauf zurückzuführen, daß bei der Mittelung noch der Meßpunkt bei 85° berücksichtigt

wurde, eine Stellung, bei der das Präparat vermutlich nicht mehr auf seiner ganzen vom Spektrometer erfaßten Oberfläche von der Synchrotronstrahlung getroffen wurde.

c) Vergleich der Ergebnisse mit Messungen anderer Autoren

Ein direkter Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit den von Brümmer und Dräger bei verschiedenen Abnahmewinkeln erhaltenen K-Banden von einkristallinem Graphit ist aufgrund der unterschiedlichen Kristallschnitte und Kristallorientierungen nicht möglich. Brümmer und Dräger benutzten einen Graphit-Einkristall, bei dem die c-Achse in der Kristalloberfläche lag und der so gedreht werden konnte, daß die c-Achse einmal in der Fokussierungsebene nahezu parallel zu $\vec{k}$ und einmal senkrecht zur Fokussierungsebene und senkrecht zu $\vec{k}$ gerichtet war.

Obwohl bei den eigenen Messungen aus verschiedenen Gründen eine Stellung der c-Achse genau parallel bzw. genau senkrecht zu $\vec{k}$ nicht verifiziert werden konnte, zeigen die bei einem Winkel zwischen der c-Achse und $\vec{k}$ von 30° und von 80° aufgenommenen Banden weit stärker ausgeprägte Intensitätsunterschiede als die bei den Stellungen $c \parallel k$ und $c \perp k$ erhaltenen Banden von Brümmer und Dräger.

Das liegt vermutlich daran, daß die emittierende Kristallfläche bei Brümmer und Dräger vor jeder Messung neu poliert wurde. Bei dieser Behandlung klappen die ursprünglich senkrecht zur Oberfläche orientierten Graphitschichten zumindest in den oberflächennahen Bereichen in die Polierebene um, so daß die c-Achse von der Präparatoberfläche bis zu einer gewissen Tiefe der Probe annähernd normal zur Oberfläche gerichtet ist. Wird nun der Kristall in der von Brümmer und Dräger angegebenen Weise gedreht, so ändert sich der Winkel zwischen der c-Achse und $\vec{k}$ nur geringfügig und die meßbaren Intensitätsunterschiede sind klein. Außerdem kann es durch die primäre Anregung mit Elektronen zu einer lokalen Aufheizung des

Kristalls durch den gebündelten Elektronenstrahl und somit zu einer Verwerfung der oberflächennahen Kristallschichten kommen. Energetisch ist die Lage der Maxima A und B bei Brümmer gegenüber den vorliegenden Ergebnissen um 1,1 eV und die des Maximums C um 0,8 eV zu höheren Energien verschoben.

Mit Hilfe der gefundenen Abhängigkeit der Intensität der drei Strukturen A, B und C vom Abnahmewinkel läßt sich nun auch auf einfache Weise erklären, warum bei der Registrierung der K-Bande von Graphit häufig unterschiedliche Intensitätsverhältnisse innerhalb der Bande gefunden wurden. So gibt z.B. Holliday für seine Messungen am Graphit ein Verhältnis der Maxima C:A von 1:0,3 an, Chalklin 1:0,5 und Sagawa 1:0,6. Wie Abb. 28a zeigt, erhält man bei der Änderung des Winkels zwischen der Emissionsrichtung $\vec{k}$ und der c-Achse des Kristalls eine Schar von Emissionsbanden, innerhalb der das Verhältnis C:A alle Werte zwischen 1:1 und 1:0,18 annehmen kann. Die gleichen Intensitätsverhältnisse, wie sie Holliday, Chalklin und Sagawa für ihre Messungen angeben, erhält man bei den vorliegenden Messungen bei Abnahmewinkeln von 65° , 55° und 47° , entsprechend einem Winkel zwischen der c-Achse und $\vec{k}$ von 25° , 35° und 43° .

3. Theoretische Betrachtung der Orientierungsabhängigkeit

Bei Graphit handelt es sich um einen Kristall der Kristallklasse 6/mmm mit einer ausgeprägten Schichtstruktur⁵². In der am häufigsten auftretenden Form sind die Schichten derart übereinandergelagert, wie es der Reihenfolge I II I II in Abb. 29 entspricht. Die Einheitszelle besteht aus den vier mit A_1 bis A_4 bezeichneten Atomen. Der Abstand a zweier Atome innerhalb einer Schicht beträgt $2,46 \text{ \AA}$, die Länge der Periode c zwischen zwei gleichgelagerten Schichten $6,71 \text{ \AA}$. Legt man das Koordinatensystem wie in Abb. 29 angedeutet, so fällt die Richtung der kristallographischen c-Achse mit der z-Richtung zusammen.

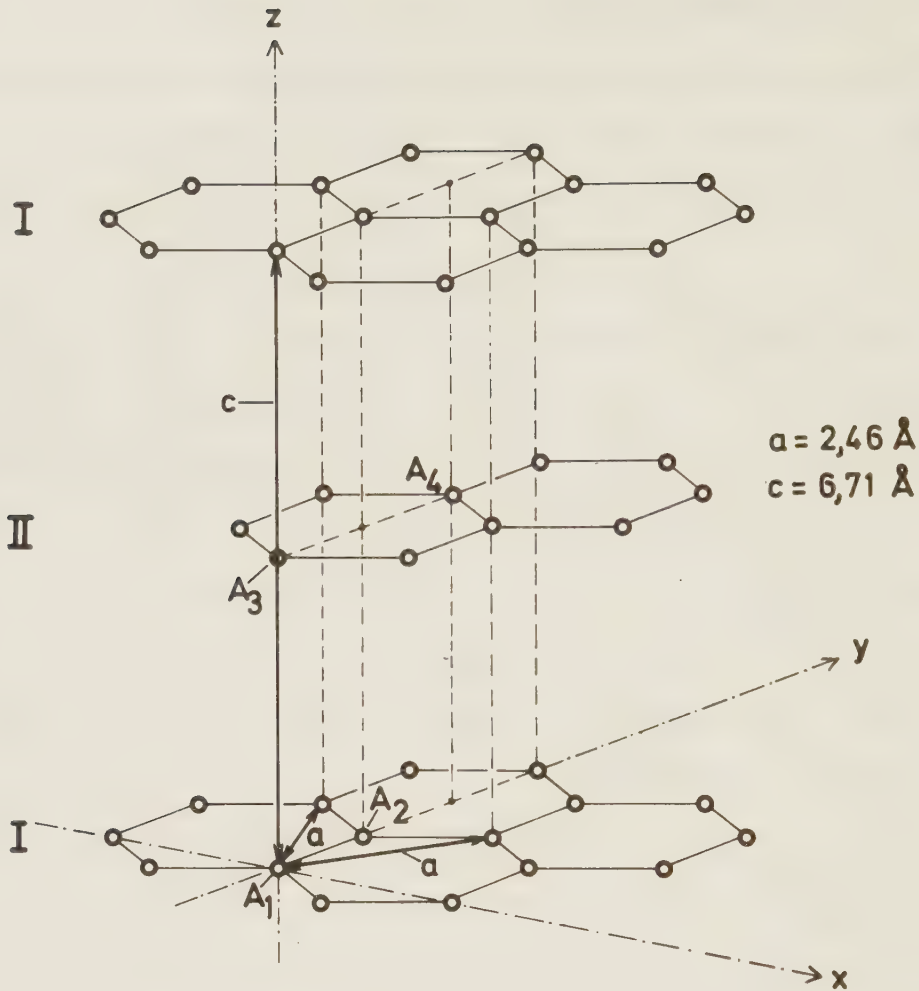


Abb. 29: Schichtstruktur von Graphit nach Ref. 57

Die starke Bindung der Atome innerhalb einer Schicht erfolgt durch die Überlappung von je drei zu einem Atom gehörenden, coplanaren σ -Orbitalen trigonaler Anordnung. Die σ -Orbitale werden durch die Hybridisierung von Atomorbitalen mit Wellenfunktion der Symmetrie $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ gebildet. Eine weitere Bindung wird durch die Überlappung von π -Orbitalen mit $2p_z$ -Symmetrie bewerkstelligt, die senkrecht zu den Schichten, d.h. parallel zur kristallographischen c -Achse gerichtet sind. Die sehr schwachen Bindungskräfte zwischen den einzelnen Graphitschichten sind im wesentlichen van der Waals'scher Natur.

Die Strahlung, die bei den Übergängen der die σ -Orbitale besetzenden σ -Elektronen in das $1s$ -Niveau entsteht, ist demnach senkrecht zur c -Achse des Kristalls polarisiert, wohingegen der elektrische Vektor der Strahlung bei Übergängen der die π -Orbitale besetzenden π -Elektronen in das $1s$ -Niveau parallel zur c -Achse gerichtet ist.

Orientiert man den Kristall so, daß die c -Achse nahezu parallel zur Emissionsrichtung $\vec{k}$ liegt, so wird am Gitter im wesentlichen die senkrecht zur c -Achse polarisierte Strahlungskomponente reflektiert und die den σ -Elektronen entsprechende σ -Bande bevorzugt registriert. Bei einer Orientierung der c -Achse nahezu senkrecht zu $\vec{k}$ können sowohl parallel als auch senkrecht zur c -Achse polarisierte Strahlungsanteile vom Spektrometer registriert werden und die den π -Elektronen entsprechende π -Bande sowie die σ -Bande werden mit annähernd gleicher Intensität aufgenommen. Da die π -Elektronen aufgrund der schwachen Bindung einen größeren Kernabstand als die σ -Elektronen besitzen, spiegelt der hochenergetische Teil der Emissionsbande die Übergänge der π -Elektronen wider, wohingegen der niederenergetische Teil der Bande die Übergänge der σ -Elektronen darstellt.

Mit den in Abb. 27, Seite 69 dargestellten K-Banden sind diese theoretischen Überlegungen gut bestätigt. Die mit A bezeichneten Strukturen werden durch die π -Bande und die mit C bezeichneten durch die σ -Bande gebildet. Die Strukturen B entstehen aus der Überlappung der π - und σ -Bande.

Bei der Aufnahme der mit 1 bezeichneten Bande bildete die c -Achse mit der Richtung $\vec{k}$ einen Winkel von 30° , so daß im wesentlichen die σ -Bande registriert wurde und die π -Bande nur mit geringer Intensität zur Gesamtintensität der Bande beitrug. Folglich tritt auch die Struktur B mit niedriger Intensität auf. Bei der Bande 2 war dagegen die c -Achse nahezu senkrecht zu $\vec{k}$ gerichtet, so daß auch die

π -Bande mit großer Intensität aufgenommen werden konnte und daher neben C die Strukturen A und B auf fast gleicher Höhe liegen. Die Struktur B bildet bei dieser Bande sogar das Hauptmaximum.

Wie die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Bandenform gezeigt hat, wird die σ -Bande stets mit ungefähr gleicher Intensität registriert. Dagegen ändert sich die Intensität der π -Bande mit dem Abnahmewinkel, so daß mit kleiner werdendem α die Strukturen A und B "emporwachsen" und die beiden Bandenformen kontinuierlich ineinander übergehen.

4. Trennung der π - und σ -Bande

Nachdem, wie im vorhergehenden Kapitel dargelegt wurde, der hochenergetische Teil der K-Bande die π -Bande und der niederenergetische Bandenteil die σ -Bande widerspiegelt, ist es naheliegend zu versuchen, die K-Bande in die π - und σ -Teilbande zu zerlegen und die Form der Teilbanden zu bestimmen.

Eine quantitative Trennung der Teilbanden ist nur möglich, wenn für das verwendete Gitter das Reflexionsvermögen für parallel und senkrecht zur Gitterebene polarisierte Strahlung bekannt ist und außerdem die Richtung der c-Achse des emittierenden Kristallbereichs zur Probenoberfläche bestimmt werden kann. Ferner muß aus Intensitätsgründen sichergestellt sein, daß bei allen Orientierungen der Probe die registrierte Strahlung stets vom gleichen vom Spektrometer erfaßten Kristallbereich emittiert wird.

Da diese Größen gar nicht oder nur sehr schwer bestimmbar sind, wird zur Trennung der π - und σ -Teilbande ein von Brümmer und Dräger angewandtes Verfahren benutzt. Die Methode beruht darauf, daß bei Spektren, deren Unterbanden sich nur geringfügig überlappen, eine graphische Trennung möglich ist.

Nach Berechnungen von Painter und Ellis⁵³ besitzt die π -Bande eine Breite von 7,35 eV, die σ -Bande eine Breite von 14,33 eV. In einer neueren Rechnung erhalten Kortela und Manne⁵⁴ für die Breiten der beiden Banden Werte von 6,5 und rund 22 eV. Bei allen Autoren überlappen sich die Banden auf einer Breite von 2,6 eV. Das bedeutet, daß bis zu einem Abstand von rund 4 eV vom Bandeneinsatz auf der hochenergetischen Seite zu niedrigeren Energien hin das Spektrum nur von Übergängen der π -Elektronen in das 1s-Niveau herrührt. Dagegen entsteht auf der niederenergetischen Seite der Bande das Spektrum vom Bandenende an auf einer Breite von 12 bzw. 19 eV, je nachdem welche Bandberechnung berücksichtigt wird, durch Übergänge der σ -Elektronen in das 1s-Niveau.

Zur Auswertung werden die beiden bei einem Abnahmewinkel von 10° und 60° erhaltenen Banden so normiert, daß sich einmal die hochenergetischen Bandenausläufer - Abb. 30 Kurve 1 und 2 - und einmal die niederenergetischen Bandenenden (Kurve 2 und 3) decken. Die Differenz zwischen den Kurven 1 und 2 ergibt dann die σ -Bande, die zwischen den Kurven 2 und 3 die π -Bande. Bei diesem Verfahren ist das Intensitätsverhältnis der π - und σ -Bande nicht zu bestimmen, so daß nur der qualitative Verlauf der Teilbanden festgelegt wird. In Abb. 31 sind daher die beiden Teilbanden in dem Verhältnis dargestellt, wie es sich aus der in Abb. 30 gezeigten Normierung ergibt.

Der Fehler auf der niederenergetischen Seite der π -Bande ist relativ groß, da hier die beiden K-Banden fließend ineinander übergehen. Die kleine Schulter der π -Bande bei 276,7 eV ist daher möglicherweise auf Unstimmigkeiten in der Normierung der Spektren zurückzuführen. Die Maxima der π - und σ -Bande liegen bei 280 bzw. 276,6 eV, in sehr guter Übereinstimmung mit der energetischen Lage der Strukturen A und C der in Abb. 27 dargestellten Spektren.

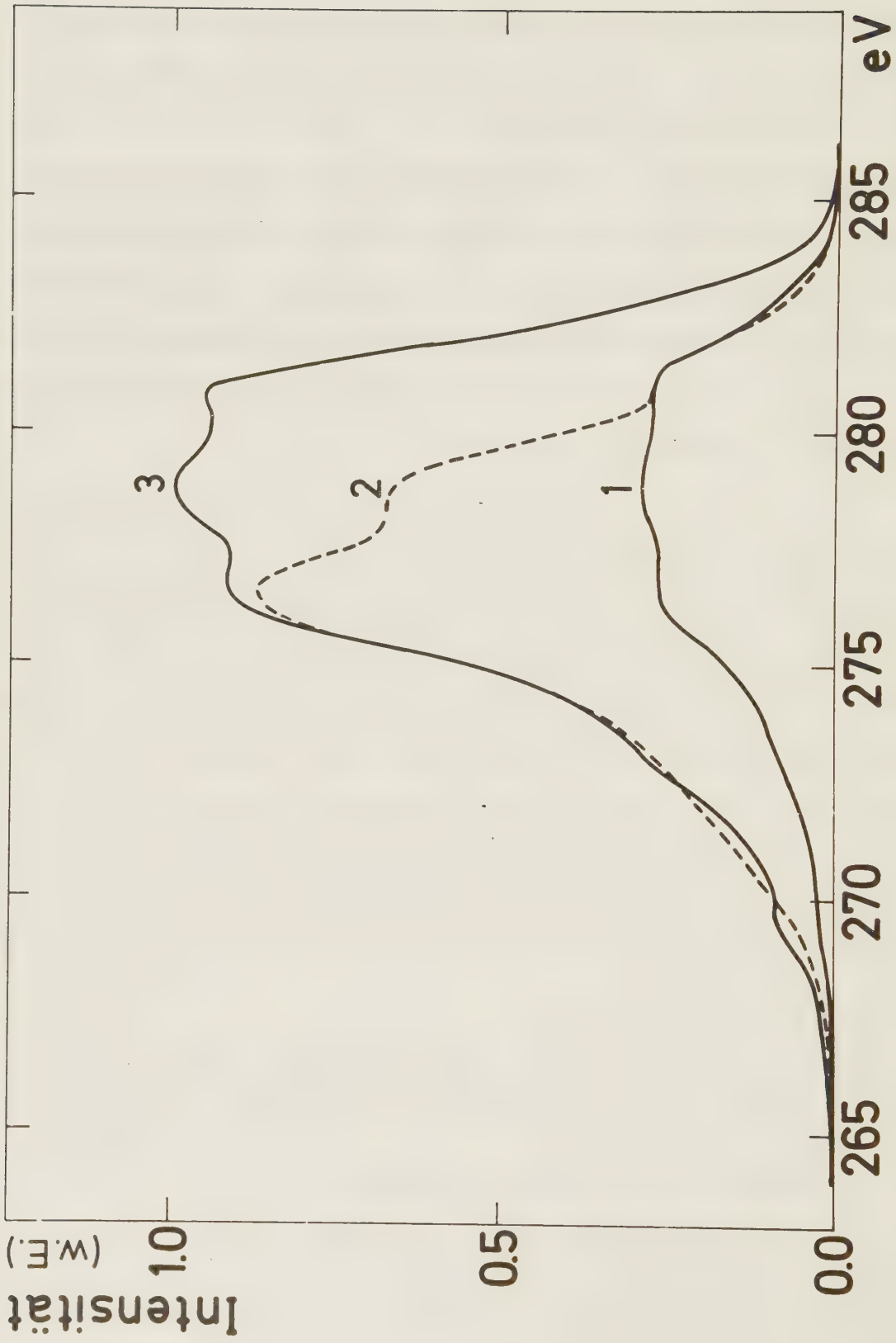


Abb. 30: Normierung der bei einem Abnahmewinkel von 10° (Kurven 1 und 2) und 60° (Kurve 3) erhaltenen K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit zur graphischen Bestimmung der π - und σ -Teilbande

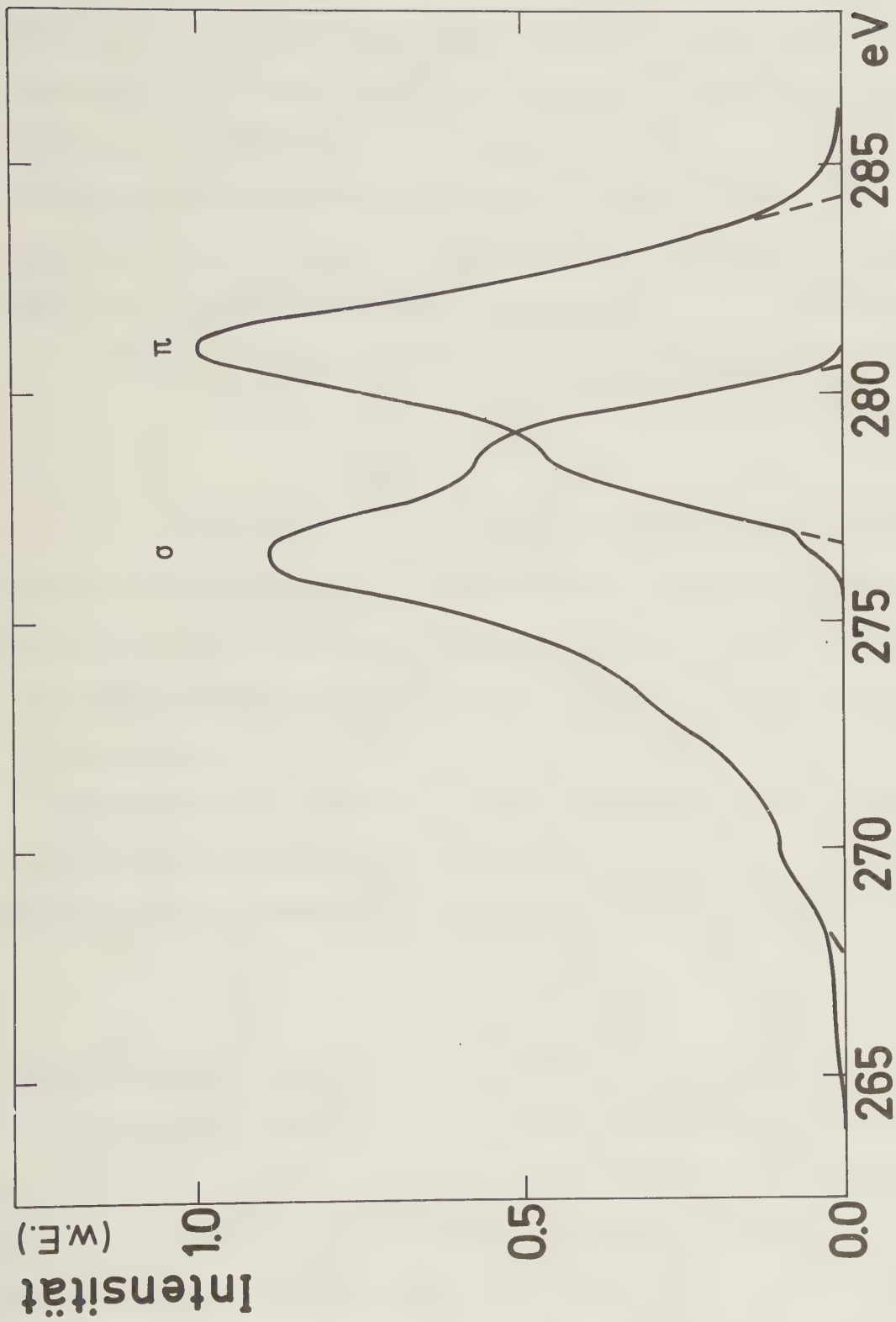


Abb. 31: Aus dem Experiment ermittelte π - und σ -Teilbande der K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit

Da das Spektrum auf der niederenergetischen Seite sehr flach ausläuft, ist aus Intensitätsgründen eine genaue Festlegung des Bandenendes nicht möglich. Zudem wird die Bande besonders am niederenergetischen Ausläufer durch den Augereffekt in unbekannter Weise verbreitert. Daher werden für die Breite der σ -Teilbande zwei Werte angegeben: $b_{\min} = 13$ eV und $b_{\max} = 16$ eV. Dabei entsteht $b_{\min}$ durch die in Abb. 31 ausgeführte lineare Extrapolation der relativ steilen Bandenanstiege und $b_{\max}$ charakterisiert die Breite, von der an die Intensität des langwelligen Ausläufers als fast linear angesehen werden kann. Für die π -Teilbande ergibt die Extrapolation der Bandenanstiege eine Breite von 7,5 eV, die Gesamtbreite beträgt ca. 10 eV.

a) Vergleich der experimentellen Ergebnisse

In Abb. 32 sind die von Brümmer und Dräger erhaltene π - und σ -Teilbande (gestrichelte Kurven) den eigenen Messungen (ausgezogene Kurven) gegenübergestellt. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Intensität der Bande von Brümmer und Dräger mit ν^3 multipliziert und anschließend alle Banden auf gleiche Höhe normiert. Die um 0,5 eV bei höheren Energien gelegenen Banden von Brümmer und Dräger wurden in ihrer Gesamtheit unter Beibehaltung des relativen Abstandes der beiden Banden zueinander so verschoben, daß sich die Maxima mit den Maxima der eigenen Messungen decken.

Auf der hochenergetischen Seite stimmen die π - und σ -Banden relativ gut überein. Dagegen fällt auf der niederenergetischen Seite der π -Bande die ausgezogene Kurve über eine schwache Schulter auf ungefähr halber Höhe des Maximums rasch ab. Nach Brümmer und Dräger liegt die entsprechende Schulter auf einer Höhe von 77 % der Maximalintensität, wodurch die Halbwertsbreite der π -Bande wesentlich vergrößert wird. Diese Diskrepanz ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Brümmer und Dräger, wie bereits erwähnt, bei den verschiedenen Orientierungen des Graphitkristalls nur eine geringfügige Intensitätsänderung auf der kurzwelligen Seite

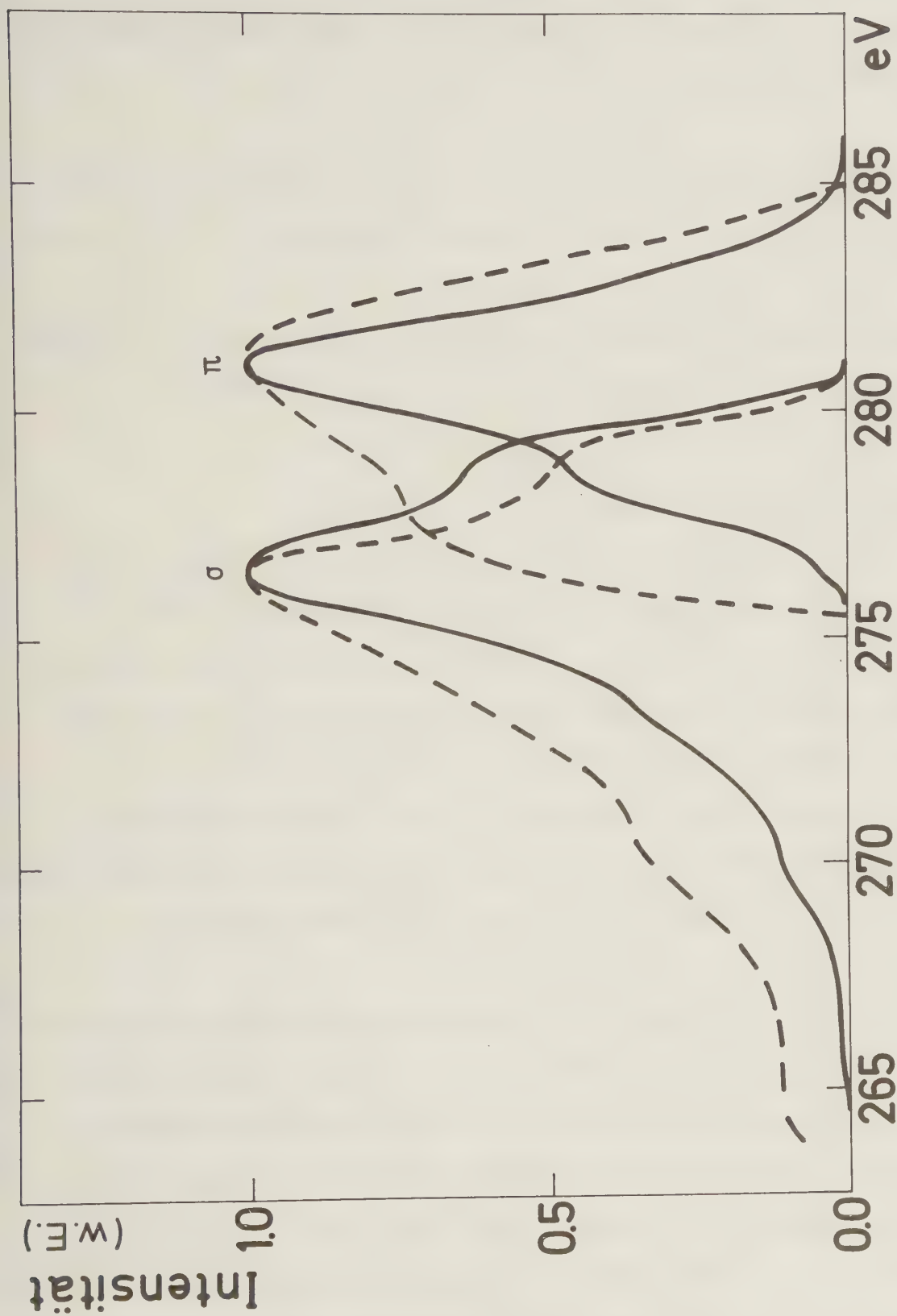


Abb. 32: Vergleich der experimentell bestimmten π - und σ -Teilbanden von Graphit.

Eigene Ergebnisse: ausgezogene Kurven, Brümmen und Träger: gestrichelte Kurven

des Spektrums, die vorwiegend durch Übergänge der π -Elektronen entsteht, feststellen konnten. Folglich kann sich besonders bei der graphischen Bestimmung der π -Bande ein großer Fehler ergeben.

Auf der niederenergetischen Seite der σ -Bande ist der Bandenauslauf bei Brümmer und Dräger ebenfalls flacher. Die bei dem eigenen Ergebnis bei ca. 270 eV liegende Schulter der σ -Bande ist bei Brümmer und Dräger stärker ausgebildet und um ca. 0,6 eV zu höheren Energien verschoben. Die schwache Schulter bei ca. 273 eV zeigt die σ -Bande von Brümmer und Dräger nicht.

b) Vergleich zwischen Experiment und Theorie

In Abb. 33 werden die experimentell bestimmten π - und σ -Banden mit von Kortela und Manne⁵⁴ nach einer erweiterten Hückel-Theorie berechneten Teilbanden verglichen. Die dick ausgezogenen Linien zeigen die experimentell erhaltenen Banden. Die Stufenkurve stellt das berechnete Profil der π - und σ -Bande dar. Nach einer Faltung des Stufenprofils mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 1 eV, entsprechend der Fensterkurve des Spektrometers, ergeben sich die gestrichelt gezeichneten Kurven. Die Banden sind auf gleiche Höhe normiert und die theoretischen Kurven im Maximum der σ -Bande an die experimentellen Kurven angepaßt.

Kortela und Manne ordnen dem Einsatz der π -Bande den aus ESCA-Messungen bestimmten Wert für die Fermi-Energie von 285 eV zu. Dadurch sind die berechneten Banden gegenüber den experimentellen Kurven um ca. 1 eV zu höheren Energien versetzt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß ESCA-Messungen nicht die richtigen Referenz-niveaus für die Röntgenemission ergeben⁵⁵. Bei Schwefel wurde z.B. eine Differenz der aus ESCA-Messungen und Röntgenemissionsmessungen bestimmten Niveaus von 1,5 eV gefunden. Eine Verschiebung der berechneten Unterbanden um ca. 1 eV bis zur Deckung mit der experimentell ermittelten π - und σ -Bande ist daher gerechtfertigt.

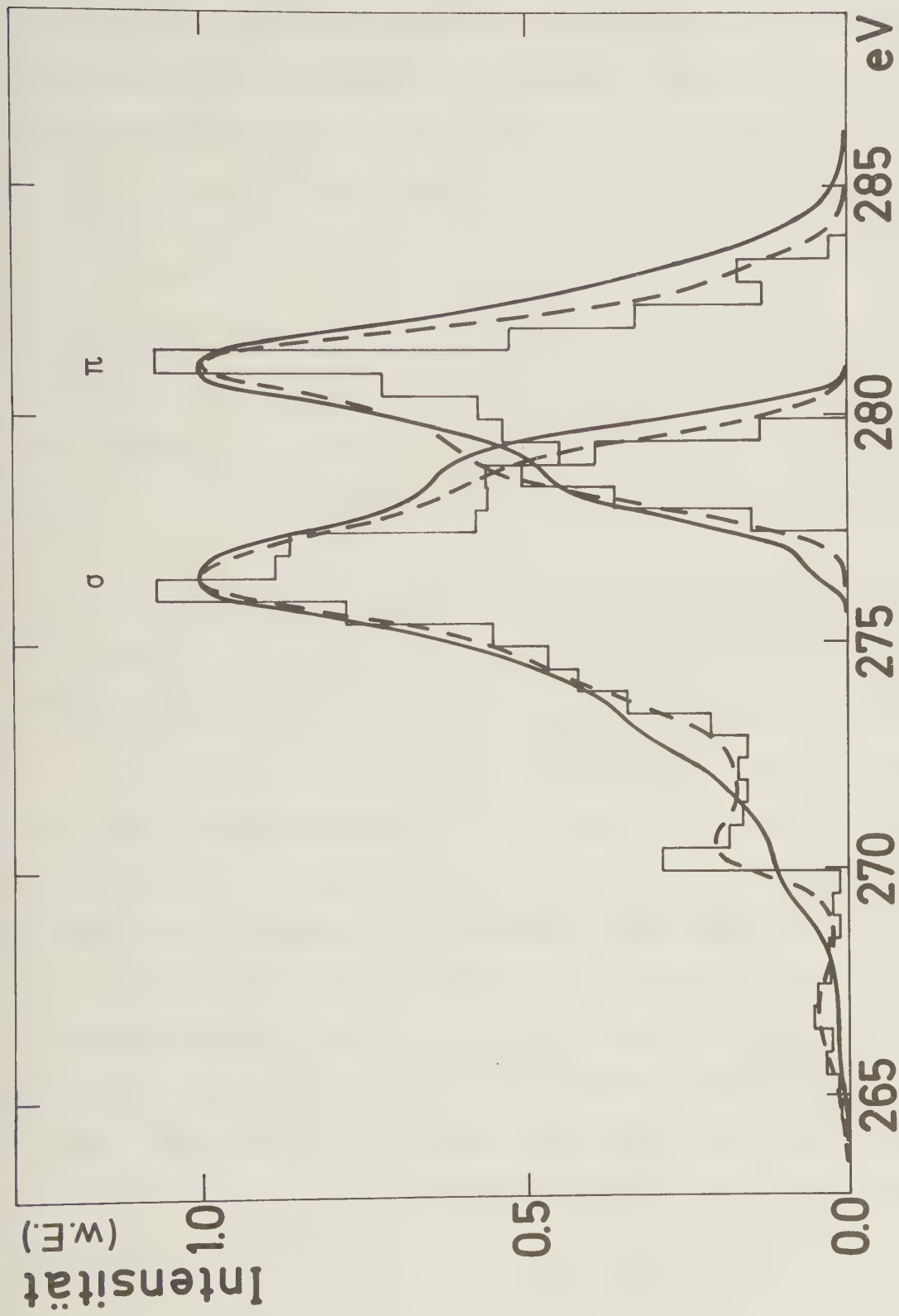


Abb. 33: Vergleich der experimentellen und der von Kortela und Manne berechneten π - und σ -Teilbanden der K-Emissionsbande von Graphit.
Experiment: ausgezogene Kurven; Theorie: Stufenkurven und gestrichelte Kurven

Im Energiebereich von 274 bis 285 eV stimmen die berechneten Bandenformen mit den eigenen Ergebnissen gut, im Bereich unter 274 eV befriedigend überein. Die bei der experimentell bestimmten σ -Bande bei ca. 270 eV liegende Schulter und die Struktur bei ca. 273 eV sind auch bei der theoretischen Kurve zu finden, sie sind dort jedoch um ca. 1 eV zu höheren Energien verschoben und von sehr unterschiedlicher Intensität.

Wie Kortela und Manne angeben, sind bei der Berechnung keine die Bande verbreiternde Effekte, wie z.B. Augerübergänge, berücksichtigt worden. Dies mag der Grund dafür sein, weshalb die berechnete σ -Bande vom Maximum zu niedrigeren Energien hin um etwa 1 eV schmaler ist als die experimentelle Bande.

Vergleicht man noch die von Brümmer und Dräger erhaltene sowie die eigene π - und σ -Bande mit den von Kortela und Manne berechneten Bandenformen, so zeigt sich, daß die beiden experimentellen Banden den theoretischen Verlauf auf den hochenergetischen Seiten gut wiedergeben, wobei die eigenen Ergebnisse den theoretischen Kurven etwas näher liegen. Auf den niederenergetischen Seiten dagegen sind die von Brümmer und Dräger erhaltenen Banden wesentlich breiter als die eigenen und weichen somit stark vom Verlauf der berechneten π - und σ -Bande ab. Jedoch besitzt bei Brümmer und Dräger im Gegensatz zu den eigenen Messungen die ausgeprägte Schulter auf der niederenergetischen Seite der σ -Bande die gleiche Lage wie die der theoretischen Kurve. - Generell betrachtet läßt sich feststellen, daß die eigenen Teilbanden im Gesamtverlauf besser mit der berechneten π - und σ -Bande übereinstimmen als die von Brümmer und Dräger.

VII. VERGLEICH DREIER BANDBERECHNUNGEN MIT HILFE DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Im folgenden sollen drei neuere Bandberechnungen für Graphit durch eine Zuordnung kritischer Punkte zu beobachteten Strukturen der π - und σ -Teilbande miteinander verglichen werden.

In der Umgebung der kritischen Punkte (van Hove Singularitäten⁵⁶) ändert sich die Zustandsdichte sehr stark. Setzt man voraus, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die Valenzelektronen in das Rumpfniveau eine monotone, sich mit der Energie der Elektronen nur langsam verändernde Funktion ist, und läßt man weiterhin unberücksichtigt, daß die gemessene Intensität wegen der Augerverbreiterung nicht ganz mit der wahren Intensität übereinstimmt, so spiegeln die Emissionsbanden unmittelbar den Verlauf der Zustandsdichte wider. Damit lassen sich die beobachteten Strukturen der Banden Übergängen an bestimmten kritischen Punkten der Brillouin-Zone zuordnen. In Abb. 34 ist die Brillouin-Zone von Graphit mit der Lage der hochsymmetrischen Punkte dargestellt.

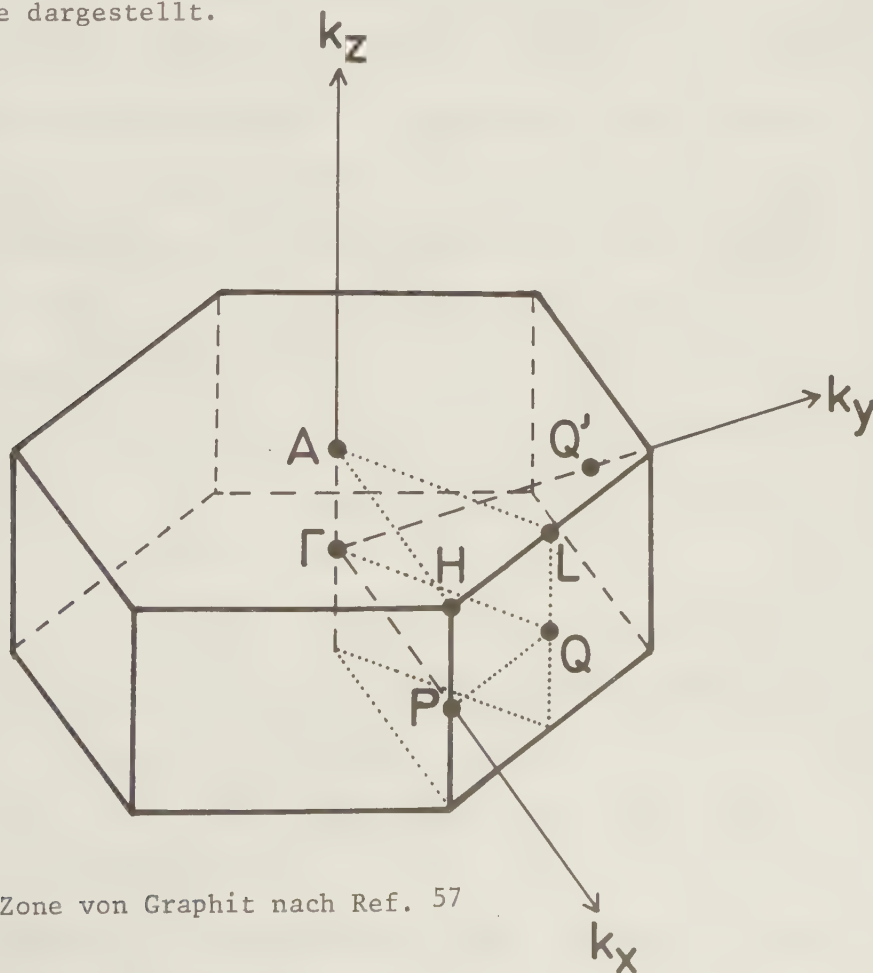


Abb. 34: Brillouin-Zone von Graphit nach Ref. 57

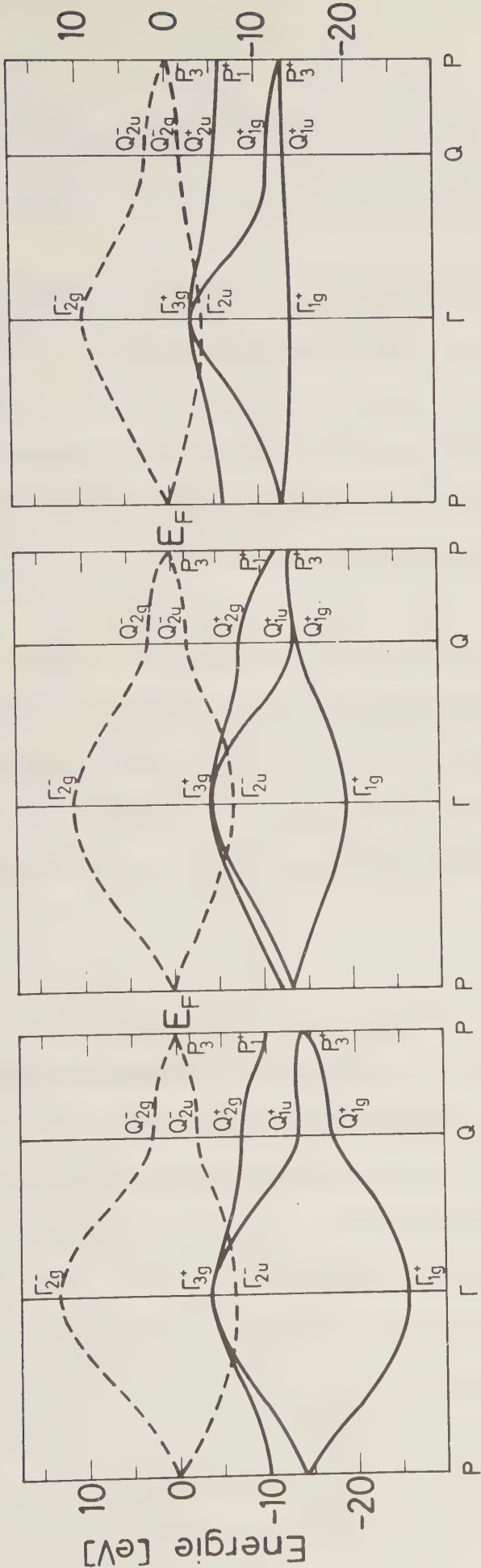
Abb. 35 zeigt drei neuere Bandberechnungen von Kortela und Manne⁵⁴, Painter und Ellis⁵³ sowie von Bassani und Pastori Parravicini⁵⁷. Die σ -Bänder sind durch ausgezogene, die π -Bänder durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Bezeichnungsweise der Symmetriepunkte entspricht der Notation in Ref. 53⁺). Dabei werden die π - und σ -Zustände durch ein - bzw. + gekennzeichnet. Die Indizes u und g sind Symmetriebezeichnungen der Elektronenzustände, die eine gerade (g) bzw. eine ungerade (u) Parität der Zustände bezüglich einer Spiegelung an der Ebene senkrecht zur c-Achse angeben. Weitere unbesetzte Niveaus oberhalb der Fermi-Grenze sind bei den drei Bandschemata in Abb. 35 nicht eingezeichnet, da zu den Emissionsspektren nur die besetzten Niveaus beitragen.

Die Bandberechnung von Bassani und Pastori Parravicini ist mit Hilfe der Einelektronennäherung durchgeführt worden, wobei die Elektronen als angenähert frei betrachtet werden (tightbinding-Methode). Bei dieser Methode kann die gegenseitige Lage der π - und σ -Bänder zueinander nicht bestimmt, sondern muß aus empirischen Daten ermittelt werden. Dagegen ist bei der von Painter und Ellis durchgeführten ab initio Rechnung unter Verwendung der LCAO-Methode die gegenseitige Lage der π - und σ -Bänder berechenbar. Kortela und Manne haben ihre halbempirische Bandberechnung mit einer erweiterten Hückel-Näherung⁵⁸ durchgeführt. Diese Methode liefert zunächst eine größere Überlappung der π - und σ -Bänder als die Rechnung von Painter und Ellis, sie wird aber anschließend von den Autoren durch eine Verschiebung der Bänder relativ zur Fermi-Grenze mit dem von Painter und Ellis errechneten Wert in Übereinstimmung gebracht.

Bei den Bandberechnungen a) und b) von Abb. 35 überlappen sich die π - und σ -Bänder auf einer Breite von 2,6 eV, wohingegen die Bandberechnung c) eine Überlappung von nur 1,4 eV aufweist. An dem kritischen Punkt P_3^- , der energetisch auf der Höhe der Fermi-Grenze liegt, verschwindet bei allen drei Bandberechnungen die

⁺) Die Notation von Ref. 57 erhält man, indem bei Q die Indizes u und g vertauscht werden.

Energiebänder von 2-dimensionalem Graphit



Kortela und Manne

Painter und Ellis

Bassani und
Pastori Parravicini

a)

b)

c)

Abb. 35: Bandberechnungen von Graphit nach Kortela und Manne, Painter und Ellis und nach Bassani und Pastori Parravicini

Energielücke zwischen dem π -Valenzband mit dem π -Leitungsband, woraus sich die metallische Leitfähigkeit bei Graphit erklärt.

In der Reihenfolge a), b), c) der drei Bandberechnungen nimmt am Γ -Punkt der Energieabstand der drei σ -Bänder und in der Reihenfolge b), a), c) der des unteren π -Valenzbandrandes von der Fermi-Grenze ab. Das bedeutet, daß ein Vergleich dieser Energieabstände mit den aus dem Experiment bestimmten, in eV ausgedrückten Breiten der π - und σ -Teilbande bereits einen ersten Hinweis auf die Gültigkeit der Bandberechnungen liefert.

Wie eine genauere Betrachtung der Bandstrukturberechnungen zeigt, nimmt die Zustandsdichte am Q-Punkt große Werte an. An diesen Stellen besitzen die Bänder Sattelpunkte, die zu logarithmischen Singularitäten in der Zustandsdichte führen. Man kann daher annehmen, daß die stark ausgeprägten Strukturen der π - und σ -Bänder im wesentlichen den Übergängen in der näheren Umgebung des Q-Punktes der Brillouin-Zone zuzuordnen sind.

In Tabelle II sind die Symmetriezustände der Valenzelektronen an den einzelnen Symmetriepunkten der Brillouin-Zone und die Polarisationsrichtungen der entsprechenden Übergänge in das 1s-Niveau relativ zur c-Achse des Kristalls aufgeführt. Spalte drei enthält die aus Ref. 57 entnommenen Symmetrien der zugehörigen Bloch-Wellenfunktionen. Wie aus Tabelle II zu entnehmen ist, sind die Übergänge der Elektronen an den Symmetriepunkten Γ_{3g}^+ , Γ_{1g}^+ , Q_{2g}^+ , Q_{1u}^+ , Q_{1g}^+ , P_1^+ und P_3^+ den Strukturen der σ -Bande zuzuordnen, wohingegen die Übergänge an den Punkten Γ_{2u}^- , Q_{2u}^- und P_3^- zur π -Bande gehören.

Tabelle II: Symmetriezustand der Valenzelektronen von Graphit an den kritischen Punkten der Brillouin-Zone und Polarisationsrichtung der beim Übergang der Elektronen in das 1s-Niveau emittierten Strahlung

Symmetriepunkt	Zustand des Valenzelektrons	Symmetriezustand der Bloch-Wellenfunktionen	Richtung des E-Vektors
Γ_{3g}^+	σ	p_x, p_y	$E \parallel c$
Γ_{2u}^-	π	p_z	$E \perp c$
Γ_{1g}^+	σ	s	$E \parallel c$
Q_{2u}^-	π	p_z	$E \perp c$
Q_{2g}^+	σ	p_x	$E \parallel c$
Q_{1u}^+	σ	s, p_y	$E \parallel c$
Q_{1g}^+	σ	s, p_y	$E \parallel c$
P_3^-	π	p_z	$E \perp c$
P_1^+	σ	p_x, p_y	$E \parallel c$
P_3^+	σ	s, p_x, p_y	$E \parallel c$

In Abb. 36 sind die Strukturen der experimentell bestimmten π - und σ -Bande den Symmetriepunkten der Bandberechnungen a), b) und c) gegenübergestellt. Der Q_{2g}^+ -Punkt, an dem die Elektronen reinen p-Charakter besitzen und in dessen Umgebung die Zustandsdichte der σ -Elektronen einen hohen Wert annimmt, wurde bei allen drei Bandberechnungen an das Maximum der σ -Bande angepaßt.

Betrachtet man zunächst die π -Bande, so müßte der Q_{2u}^- -Punkt (rein p-symmetrische Elektronen), an dem die Zustandsdichte der π -Elektronen einen hohen Wert aufweist, mit dem Maximum der π -Bande zusammenfallen. Das trifft sehr genau zu für die Bandberechnung a), wohingegen die energetische Lage dieses Punktes bei der Bandberechnung b) um ca. 1,5 eV in die unstrukturierte hochenergetische Flanke der π -Bande und

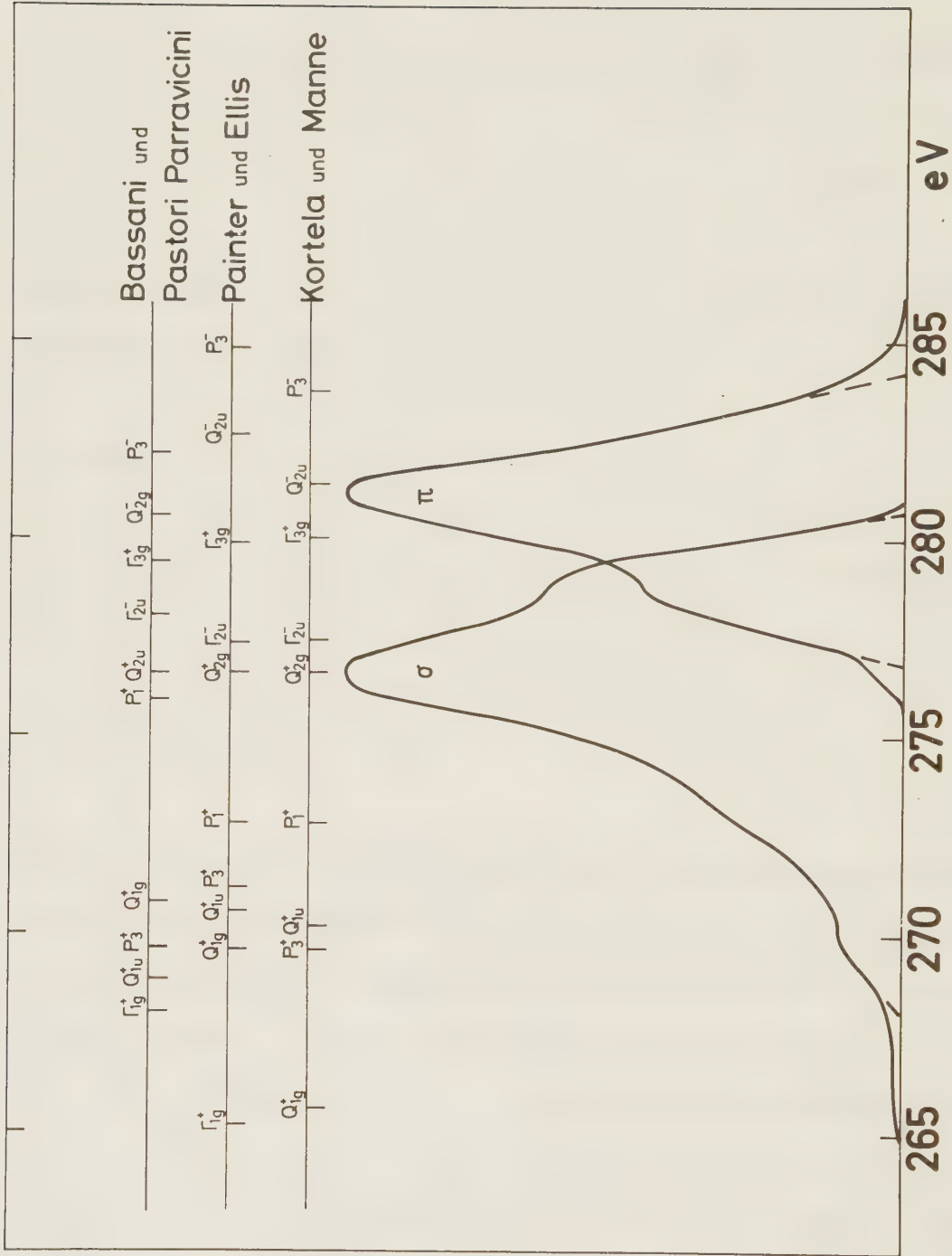


Abb. 36: Gegenüberstellung der Strukturen der π - und σ -Teilbande und der Symmetriepunkte dreier Bandberechnungen

bei der Bandberechnung c) um 0,6 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Der P_3^- -Punkt, der energetisch mit der Lage des Fermi-Niveaus zusammenfällt, und der Γ_{2u}^- -Punkt, am unteren Rand des π -Bandes gelegen, sollten dem hochenergetischen Bandeneinsatz bzw. dem niederenergetischen Ende der π -Bande zugeordnet werden können.

Nimmt man an, daß die im Kapitel VI.4. aus der Extrapolation des hoch- bzw. niederenergetischen Bandenanstiegs gewonnenen Fußpunkte den Bandeneinsatz bzw. das Bandenende der π -Bande festlegen, so stimmt die Lage des P_3^- -Punktes der Bandberechnungen a) und b) relativ gut mit dem Einsatz der π -Bande überein, er ist bei a) um 0,5 eV zu niedrigeren und bei b) um 0,6 eV zu höheren Energien verschoben. Der Γ_{2u}^- -Punkt besitzt bei den Bandberechnungen a) und b) die gleiche Lage und ist relativ zum Fußpunkt auf der niederenergetischen Bandenseite um 0,5 eV zu höheren Energien versetzt. Bei der Bandberechnung c) kann keine Übereinstimmung der Symmetriepunkte P_3^- und Γ_{2u}^- mit der Lage des Einsatzes bzw. Endes der π -Bande festgestellt werden.

Der energetische Abstand der Symmetriepunkte Γ_{2u}^- und P_3^- von 7,5 eV bei der Bandberechnung b) stimmt exakt mit der extrapolierten Bandenbreite der experimentell gefundenen π -Bande überein, wohingegen die Bandberechnung a) mit einem Wert von 6,4 eV eine um 1,1 eV zu kleine Bandenbreite liefert. Auch die aus der Bandberechnung c) entnommene Breite ist mit 4,1 eV gegenüber der experimentell bestimmten Bandenbreite zu schmal.

Bei der σ -Bande stimmt die Energie des Übergangs am Q_{2g}^+ -Punkt in das 1s-Niveau voraussetzungsgemäß bei allen drei Bandberechnungen mit der Lage des Bandenmaximums überein. Aus den Bandberechnungen ist zu entnehmen, daß der Γ_{3g}^+ -Punkt, am oberen Rande des σ -Bandes gelegen, dem Einsatz der σ -Bande auf der hochenergetischen Seite zuzuordnen ist. Extrapoliert man wiederum den steilen Anstieg der

σ -Bande linear bis zur Abszisse, so stimmt bei den Bandberechnungen a) und b) die Lage des Symmetriepunktes bis auf eine Verschiebung um 0,7 bzw. 0,8 eV zur niederenergetischen Seite gut mit der Lage des Fußpunktes überein. Bei der Bandberechnung c) beträgt der energetische Abstand Symmetriepunkt - Fußpunkt 1,3 eV.

Auf der niederenergetischen Seite der σ -Bande zeigt sich, daß die Erhebung bei 273 eV bei den Bandberechnungen a) und b) gut den Übergängen am P_1^+ -Punkt zugeordnet werden kann, wohingegen die Bandberechnung c) in der Umgebung dieser Struktur keinen passenden Übergang anbietet. Die bei ca. 270 eV gelegene Schulter kann bei der Bandberechnung a) den Übergängen an den sehr dicht beisammenliegenden Punkten P_3^+ und Q_{1u}^+ zugeschrieben werden. Bei der Bandberechnung b) können sowohl die Übergänge am Q_{1g}^+ - als auch am Q_{1u}^+ -Punkt, eventuell auch noch die am P_3^+ -Punkt diese Struktur verursachen. Bei der Bandberechnung c) stimmt die Lage des P_3^+ -Punktes gut mit der energetischen Lage dieser Schulter überein, wobei aber auch die Übergänge am Q_{1u}^+ - und Q_{1g}^+ -Punkt noch in Betracht zu ziehen sind.

Wie aus den Symmetriezuständen der in Tabelle II aufgeführten Bloch-Funktionen zu ersehen ist, besitzen die Elektronen an den Symmetriepunkten Q_{1u}^+ , Q_{1g}^+ und P_3^+ bereits teilweise s-Charakter, was bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in das 1s-Niveau relativ klein ist. Aus diesem Grunde kann nicht entschieden werden, mit welchem Gewicht die Übergänge an den drei genannten Punkten zur Intensität der bei 270 eV gelegenen Schulter beitragen.

In der Umgebung des Γ_{1g}^+ -Punktes am unteren Rand des σ -Bandes, an dem die Zustandsdichte Null ist, besitzen die Elektronen bereits reinen s-Charakter. Übergänge dieser Elektronen in das 1s-Niveau sind aufgrund der Auswahlregeln verboten und können somit in einem K-Emissionsspektrum nicht auftreten. Der Γ_{1g}^+ -Punkt muß daher

etwas außerhalb auf der niederenergetischen Seite der σ -Bande oder, berücksichtigt man noch die Augerverbreiterung, zumindest am äußersten Ende der σ -Bande zu liegen kommen.

Betrachtet man wieder Abb. 36, so zeigt sich, daß der Fußpunkt der Extrapolation auf der niederenergetischen Seite der σ -Bande bei ca. 267,5 eV liegt. Der Bandberechnung c) zufolge müßte mit der Lage des Γ_{lg}^+ -Punktes die Intensität der σ -Bande bereits bei 268 eV auf Null abgesunken sein, was dem experimentellen Ergebnis widerspricht. Im Bandschema b) liegt der Γ_{lg}^+ -Punkt bei 265,1 eV und damit bei einer um 2,4 eV niedrigeren Energie als der erwähnte Fußpunkt; was gut mit den oben angestellten Überlegungen im Einklang ist. Bei der Bandberechnung a) sollten die Übergänge am Q_{lg}^+ -Punkt bei 265,5 eV, mit einem teilweisen p-Charakter der Elektronen an diesem Punkt, noch schwach zur Intensität der σ -Bande beitragen. Vermutlich liegt jedoch dieser Symmetriepunkt schon etwas außerhalb der Bande, da bei dieser Energie die Intensität der σ -Bande bereits sehr wahrscheinlich durch Augerübergänge verursacht wird. Der Γ_{lg}^+ -Punkt bei 258 eV scheint auch unter Berücksichtigung der Augerverbreiterung zu weit vom Bandenende entfernt zu sein.

Aus der Bandberechnung a) bestimmt sich die Gesamtbreite der σ -Bande zu 22 eV, aus b) zu 14,3 eV und aus c) zu 11,4 eV. Damit stimmt das theoretische Ergebnis der Bandberechnung b) am besten mit der experimentell ermittelten Breite der σ -Bande - $b_{\min} = 13$ eV, $b_{\max} = 16$ eV - überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die beobachteten Strukturen der π - und σ -Bande am befriedigendsten mit dem Bandschema von Kortela und Manne erklärt werden können, wobei sich die Breite der π -Bande allerdings als etwas zu klein und die der σ -Bande vermutlich als zu groß erweist. Bei der Bandberechnung von

Painter und Ellis stimmen dagegen die berechneten Bandenbreiten gut mit den gemessenen überein, jedoch ist das Maximum der π -Bande deutlich gegen die Lage des entsprechenden Symmetriepunktes verschoben. Bei der Bandberechnung von Bassani und Pastori Parravicini kann eine befriedigende Zuordnung der Bandenstrukturen zu den Übergängen an den kritischen Punkten der Brillouin-Zone nicht gefunden werden; die experimentellen und die theoretischen Werte für die Breite der π - und σ -Bande zeigen eine nur mäßige Übereinstimmung.

VIII. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche zur Fluoreszenzanregung von Emissionsbanden im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen mit der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons fortgeführt.

Zur Verbesserung der Zählstatistik und der Auflösung der Banden gegenüber früheren Ergebnissen wurden zunächst einige apparative Veränderungen angebracht. Durch den Bau von zwei fernbedienbaren Vorrichtungen konnte die ursprünglich schwierige und zeitraubende Justierung von Präparat und Multiplier vereinfacht werden. Da ferner der Streuuntergrund wesentlich von der kurzwelligen Komponente des Synchrotronstrahlenkontinuums abhängt, wurde ein elektronisches Tor benutzt, womit der Zählvorgang vor dem Auftreten der kurzwelligen Strahlungskomponente abgebrochen werden kann.

Eine eingehende Untersuchung von Streuuntergrund und Nutzsignal zeigte, daß beide Werte stark vom Abnahmewinkel der registrierten Strahlung von der Probenoberfläche, vom Einfallswinkel der Strahlung auf die Photokathode des Multipliers und von der Öffnungszeit des elektronischen Tores abhängen. Durch eine je nach Wellenlänge der zu untersuchenden Strahlung und je nach Maschinenbedingung geeignete Wahl der aufgeführten Größen gelang es, den Untergrund abzusenken und die Nutzimpulszählraten zu steigern, so daß ein günstiges Signal-Rauschverhältnis erreicht wurde.

Die anschließend in Fluoreszenz erregten Emissionsbanden zeigen, verglichen mit den ersten Ergebnissen, wesentlich geringere statistische Schwankungen und entsprechen bezüglich ihrer Feinstruktur und Auflösung den primär angeregten Banden. Im einzelnen wurden die K-Bande von Diamant, ein- und polykristallinem Graphit,

aufgedampftem Kohlenstoff und Ruß sowie die C K-Bande von Kalkspat aufgenommen. In einer Ausdehnung der Untersuchungen auf ein anderes Wellenlängengebiet wurden außerdem die K-Emissionsbande von Sauerstoff in Kalkspat und die in primärer Anregung nicht erhaltbare Sauerstoffbande in Lithiumnitrat registriert.

Bei der Aufnahme der K-Emissionsbande von einkristallinem Graphit konnte eine Abhängigkeit der Bandenform von der Richtung der registrierten Strahlung relativ zum Kristallgitter festgestellt werden. Damit war es möglich, die häufig von anderen Autoren beobachteten Intensitätsunterschiede innerhalb der Bande zu erklären. Ferner wurde die K-Bande nach einem von Brümmer und Dräger vorgeschlagenen Verfahren in eine π - und σ -Teilbande zerlegt und die Teilbanden experimentellen und theoretischen Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt.

Anhand der gefundenen π - und σ -Bande wurde schließlich ein Vergleich dreier neuerer Bandberechnungen von Graphit vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde eine Zuordnung der Strukturen der Teilbanden zu bestimmten Elektronenübergängen an einzelnen Symmetriepunkten der drei Bandmodelle versucht und eine Abschätzung über die Gültigkeit der drei Bandberechnungen gegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

1. B.L. Henke und E.N. Smith, J.Appl.Phys. 37, 922 (1966)
2. L.G. Parratt, Rev.Sci.Instr. 30, 297 (1959)
3. C. Bonnelle, Y. Cauchois und G. Missoni, Nuov.Cim.Suppl. 2, Ser. 1, 685 (1964)
4. K. Feser, J. Müller, G. Wiech und A. Faessler, DESY Notiz 70/59 (1970) und J.Phys. (Paris), Colloq. 32, C4-331 (1971)
5. K. Feser, Dissertation Universität München 1971
6. K. Feser, Phys.Rev. 28, 1013 (1972) und Phys.Rev. 29, 901 (1972)
7. M. Renninger, Z.Physik 78, 510 (1932)
8. J.A. Prins, Z. Physik 81, 507 (1933)
9. H.R. Broili, R. Glocker und H. Kiessig, Z. Physik 92, 27 (1934)
10. M. Siegbahn und T. Magnusson, Z. Physik 96, 1 (1935)
11. H.W.B. Skinner, Phil.Trans.Roy.Soc. (London) A 239, 95 (1940)
12. P.R. Wallace, Phys.Rev. 71, 622 (1947)
13. F.C. Chalklin, Proc.Roy.Soc. (London) A 194, 42 (1948)
14. C.A. Coulson und R. Taylor, Proc.Phys.Soc. (London) A 65, 815 (1952)
15. B. Kern, Z. Physik 159, 178 (1960)
16. J.E. Holliday in: "Handbook of X-Rays"; McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Kap. 38
17. D.W. Fischer und W.L. Baun, J.Chem.Phys. 43, Nr. 6, 2075 (1965)
18. B.L. Henke in: "Advances in X-Ray Analysis"; Plenum Press, Inc., New York 1966, Bd. 9 S. 439
19. D.W. Fischer und W.L. Baun in: "Advances in X-Ray Analysis"; Plenum Press, Inc., New York 1966, Bd. 9, S. 332
20. T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 21, 49 (1966)
21. J.E. Holliday, J.Appl.Phys. 38, 4720 (1967)
22. O. Aita, I. Nagakura und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 516 (1971)

23. J. Schwinger, Phys.Rev. 75, 1912 (1948)
24. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew. Phys. 23, 276 (1967)
25. R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 1 (1969)
26. G. Wiech, Dissertation Universität München 1964
27. K. Feser, Rev.Sci.Instr. 42, 888 (1971)
28. M.A. Rumsh, A.P. Lukirskii und V.N. Shchemelev, Dokl.Akad. Nauk SSSR 135, 55 (1960)
29. A.P. Lukirskii, E.P. Savinov, I.A. Brytov und Yu.F. Shepelev, Isv.Akad. Nauk SSSR 28, 866 (1964)
30. E.P. Savinov, A.P. Lukirskii und Yu.F. Shepelev, Fiz.Tverd. Tela 6, 3279 (1964)
31. A.P. Lukirskii, E.P. Savinov, O.A. Ershov und Yu.F. Shepelev, Opt.Spectr. 16, 168 (1964)
32. G. Wiech, Rentgenowski spektri i elektronnaja struktura veschtschestwa, Kiew 1969, Bd. II, S. 25 und G. Wiech und E. Zöpf, NBS Special Publication 323 Electronic Density of States, 1971, S. 335
33. G. Wiech, private Mitteilung
34. G. Wiech, Z. Physik 193, 490 (1966)
35. H. Neddermeyer, Phys.Lett. 44A, 181 (1973)
36. H.G.F. Winkler, "Struktur und Eigenschaft der Kristalle", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955
37. R.E. Franklin, Acta cryst. 3, 107 (1950)
38. G. Wiech, Z. Physik 216, 472 (1968)
39. W. Köppen, Diplomarbeit Universität München 1967
40. W. Crone, Ann. Phys. 27, 405 (1936)
41. G. Dannhäuser und G. Wiech, Z. Physik 244, 429 (1971) und Phys.Lett. 35A, 208 (1971)

42. Th. Ernst, "Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955, Bd.1, 4. Teil
43. R. Klucker, Dissertation Universität München 1971
44. O. Brümmer und G. Dräger, phys.stat.sol. 14, K 175 (1966)
45. W.M. Weber, Phys.Lett. 25A, 590 (1967)
46. M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Nakai, S. Sato und S. Onari, phys.stat.sol. (b) 43, 631 (1971)
47. O. Brümmer, G. Dräger und K. Machlitt in: "Röntgenspektren und elektronische Struktur der Materie", Kiew 1969, Bd. II, S. 300
48. I.B. Borovskii, V.I. Matiskin und V.I. Nevedov, J.Phys. (Paris), Colloq. 32, C4-207 (1971)
49. O. Brümmer und G. Dräger, Vortrag beim Intern.Symp. "X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter", 18.-22. Sept. 1972, München
50. K. Feser, J. Müller, A. Faessler und G. Wiech, Vortrag beim Intern.Symp. "X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter", 18.-22. Sept. 1972, München
51. J. Müller, K. Feser, A. Faessler und G. Wiech, Phys.Lett. 44A, 263 (1973)
52. W. Kleber, "Einführung in die Kristallographie", VEB Verlag Technik, Berlin, 1969
53. G.S. Painter und D.E. Ellis, Phys.Rev. B 1, 4747 (1970)
54. E.-K. Kortela und R. Manne, Vortrag beim Intern.Symp. "X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter", 18.-22. Sept. 1972, München
55. E.-K. Kortela, E. Suoninen, M. Karras und R. Manne, J.Phys. B 5, 2023 (1972)
56. L. van Hove, Phys.Rev. 89, 1189 (1953)
57. F. Bassani und G. Pastori Parravicini, Nuovo Cim. B 50, 95 (1967)
58. R. Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 1397 (1963)

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg in den Jahren 1970 bis 1973.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Dr. A. Faessler, dem ich für sein stetes und förderndes Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet bin.

Herrn Priv.Doiz. Dr. G. Wiech danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. K. Feser für große Hilfeleistung und seine Mitwirkung bei den Messungen.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. N. Kosuch, sei hier für gute Zusammenarbeit gedankt.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Frau E. Thumann für das Schreiben der Arbeit.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch finanzielle Unterstützung das Projekt ermöglicht.

Lebenslauf

Am 24. September 1939 wurde ich als einziges Kind des Hauptmanns Alfred Müller und seiner Ehefrau Johanna geb. Blab in München geboren. Dort besuchte ich von 1945 bis Herbst 1950 die Volksschule. Im Herbst 1950 trat ich an die Rupprecht-Oberrealschule über, wo ich im Sommer 1960 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend wurde ich zur Ableistung meiner Wehrdienstzeit einberufen.

Im Sommersemester 1962 konnte ich das Studium der Physik an der Universität München beginnen. Die Diplom-Vorprüfung für Physiker bestand ich im Sommersemester 1965. Die Diplomarbeit fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Schober am Institut für Medizinische Optik der Universität München an, die Diplom-Hauptprüfung für Physiker legte ich im Sommersemester 1969 ab. Seitdem arbeite ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler an der vorliegenden Dissertation.

Seit Oktober 1969 bin ich als Wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt und als Gast am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg tätig.

